



TITLE:

ウランの有機リン化合物による溶媒抽出に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

浅野, 満

CITATION:

浅野, 満. ウランの有機リン化合物による溶媒抽出に関する研究. 京都大学, 1964, 工学博士

ISSUE DATE:

1964-09-29

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k420>

RIGHT:

ウランの有機リン化合物に よる溶媒抽出に関する研究

京都大学工学研究所

浅 野 満

1964年1月

1-7

目 次

序	論	1
第1章	リン酸トリブチルによる硝酸、過塩素酸、塩酸および硫酸の抽出機構	5
1-1	緒 言	5
1-2	実 験 方 法	5
1-3	抽出機構の解析法	6
1-4	結果および考察	8
i)	陰イオン濃度の影響 — m の決定	8
ii)	水素イオン濃度の影響 — l の決定	10
iii)	リン酸トリブチル濃度の影響 — n の決定	11
iv)	希釈剤の影響	12
v)	赤外線吸収スペクトルによる硝酸の抽出の研究	15
1-5	結 言	19
第2章	リン酸トリブチルによる硝酸ウラニルの抽出機構	22
2-1	緒 言	22
2-2	実 験 方 法	22
2-3	抽出機構の解析法	23
2-4	結果および考察	25
i)	硝酸イオン濃度の影響 — m の決定	25
ii)	リン酸トリブチル濃度の影響 — n の決定	25
iii)	水素イオン濃度の影響 — l の決定	26
iv)	希釈剤の影響	27
v)	赤外線吸収スペクトルによる検討	29
2-5	結 言	31
第3章	中性の有機リン化合物による硝酸ウラニルの抽出	34
3-1	緒 言	34

3-2	実 験 方 法	34
3-3	中性の有機リン化合物抽出剤の合成法とその性質	34
3-4	硝酸ウラニルの抽出	40
i)	リン酸トリアルキルによる抽出	41
ii)	ブチル基をもつた一連の有機リン化合物による抽出	44
iii)	ジアルキル水素ホスホナートおよびジアルキルアル キルホスホナートによる抽出	45
iv)	アルキルジアルキルホスフィナートおよびトリアル キルホスフィンオキシドによる抽出	47
3-5	結 言	49
第4章	リン酸トリブチルによる硝酸の抽出平衡	52
4-1	緒 言	52
4-2	実 験 方 法	54
4-3	リン酸トリブチルによる硝酸の抽出平衡	54
4-4	結果および考察	56
4-5	他の有機リン化合物抽出剤による硝酸の抽出	62
4-6	結 言	64
第5章	リン酸トリブチルによる硝酸と硝酸ウラニルの競合抽出	66
5-1	緒 言	66
5-2	実 験 方 法	66
5-3	赤外線吸収スペクトルによる検討	66
5-4	リン酸トリブチルと硝酸ウラニルとの錯化合物の活 量係数	69
5-5	水相の硝酸濃度の薄い場合 — 硝酸と硝酸ウラニ ルの同時抽出	72
5-6	水相の硝酸濃度の濃い場合 — 硝酸の抽出にとも なう硝酸ウラニルの抽出の抑制	73

5 - 7	結 言	79
第6章	中性の有機リン化合物による硝酸および硝酸ウラニ ルの抽出の熱力学的値	81
6 - 1	結 言	81
6 - 2	実 験 方 法	81
6 - 3	結果および考察	82
i)	ΔF と 温度との関係	83
ii)	リン酸トリブチルの希釈剤による影響	85
iii)	リン酸トリブチル濃度および水相のイオン強度の 0 への補外値	86
iv)	有機リン化合物による影響	92
v)	有機リン化合物のホスホリル基の伸縮振動数と ΔH との関係	94
6 - 4	結 言	95
第7章	リン酸トリブチルへの水の溶解	98
7 - 1	結 言	98
7 - 2	実 験 方 法	98
7 - 3	結果および考察	98
i)	リン酸トリブチルへの水の溶解	98
ii)	核磁気共鳴吸収スペクトル (NMR) および赤外 線吸収スペクトルによるリン酸トリブチルの希釈 剤効果の研究	102
7 - 4	結 言	104
第8章	リン酸トリブチル溶媒抽出法によるウランとトリウ ムの分離	106
8 - 1	結 言	106
8 - 2	実 験 方 法	106

8 - 3	結果および考察	107
i)	希釈剤による影響	107
ii)	リン酸トリブチル濃度の影響	107
iii)	硝酸濃度の影響	109
iv)	抽出温度の影響	112
v)	塩析剤および他の陰イオンの影響	112
8 - 4	リン酸トリアルキルによる分離	115
8 - 5	結 言	115
第 9 章	リン酸ジ 2 - エチルヘキシルによるウランの抽出	118
9 - 1	緒 言	118
9 - 2	実 験 方 法	118
i)	リン酸ジ 2 - エチルヘキシルの精製法	118
ii)	リン酸ジ 2 - エチルヘキシルの物理的性質	119
iii)	抽出実験操作および赤外線吸収スペクトルの 測定法	120
9 - 3	抽出機構の解析法	121
i)	水素イオン濃度の影響 — n の決定	122
ii)	リン酸ジ 2 - エチルヘキシル濃度の影響 — m の決定	122
iii)	ウラン濃度の影響	124
iv)	硫酸イオン濃度の影響	124
v)	希釈剤の影響	127
vi)	硝酸、硫酸、過塩素酸および塩酸水溶液からの抽出	129
vii)	赤外線吸収スペクトルによる検討	130
9 - 4	抽出の熱力学的値	135
i)	希釈剤の影響	135
ii)	陰イオンの影響	136
9 - 5	結 言	137
総 括 な ら び に 結 言		140
謝 辞		144

序

論

溶媒抽出法による分離は分析化学に広く利用されているが、それは操作が簡単迅速でありしかも非常に低濃度の混合物の場合でも応用することができるからである。近年科学技術の急速な発展にともない、この溶媒抽出法は多くの研究者の着目するところとなり、高純度原子炉材料としてのチタン、ニオブ、タンタル、ジルコニウムを始め、原子炉燃料としてのウラン、トリウム、アクチニド元素などの精製に工業的に用いられ、またその工業化が企画されるようになって来た。

金属化合物を溶媒抽出法によつて精製する場合に用いられる抽出剤としては従来から使用されているエーテル、エステル、ケトン類の他に近年原子力工業の発達とともに原子炉燃料の精製および再処理用としてホスホリル基をもつた有機リン化合物が使用されるようになった。それはつぎのような諸性質がすぐれているからである。

i) 特定の金属化合物に対して比較的選択性が高いこと。

ii) 化学的に安定で放射線損傷が少ないこと。

iii) 抽出反応速度が速いこと。

iv) 水との相互溶解度が小さいこと。

v) 適当な希釈剤を使えば有機相と水相への分離性がよく、エマルジョンの生成が少ないこと。

vi) 値段が比較的安価であること。

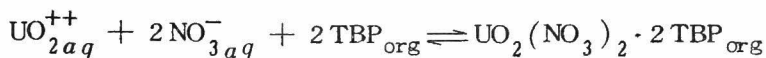
などである。

ホスホリル基をもつた有機リン化合物は大別して3つに分類される。つぎにこれらの抽出剤の性質を概説する。

(1) ホスホリル基を1個もつた中性の有機リン化合物¹⁾

この部類に属するものはリン酸トリブチル(TBP)で代表される。その他にホスホリル基に結合しているアルコキシ基を水素またはアルキル基で置換したジアルキル水素ホスホナート、ジアルキルアルキルホスホナート、アルキルジアルキルホスフィナート、トリアルキルホスフィンオキシドなど多

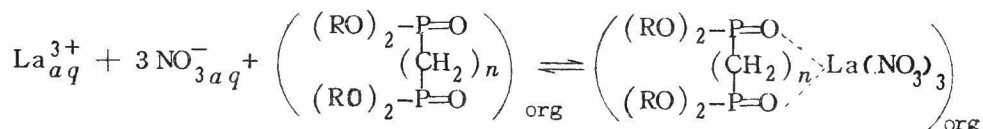
くの種類がある。そしてこの部類の有機リン化合物抽出剤では金属化合物は会合抽出反応機構によつて抽出される。例えば TBP による硝酸ウラニルの抽出は



で示される。

(2) 2 個のホスホリル基をもつた縮合リン酸エステル^{2~5)}

この部類に入るものはβジケトン類がケトン類よりはるかに高い抽出能を有することから研究されたものでテトラアルキルエチレンジホスホナート、やテトラアルキルメチレンジホスホナートなどがこれに属する。この縮合リン酸エステル型の抽出剤は金属化合物とキレート化合物を形成して抽出する。すなわち



この構造の抽出剤は(1)の部類に属する抽出剤ではあまり抽出することのできない3価のランタニドやアクチニド用に開発されたものである。

(3) ホスホリル基を1個もつた酸性有機リン化合物^{6,7)}

リン酸トリアルキルの加水分解生成物であるリン酸ジアルキル、リン酸モノアルキルおよびジアルキルホスホン酸、モノアルキルホスフィン酸などがこの部類に相当する。その他に種々の構造の抽出剤が提案されているが、現在もつとも注目されているのはリン酸ジ2-エチルヘキシル(D2EHPA)およびリン酸モノ2・6・8-トリメチルノニール(MDPA)である。これらの酸性有機リン化合物抽出剤による抽出反応は例えばD2EHPAではそれが有機相中で二量体として存在し、金属イオンを含む水溶液に接触させると抽出剤の水酸基の水素が金属イオンと陽イオン交換反応をし、金属イオンが有機相に抽出される。一般式で示すとつぎのごとくである。



以上いずれの部類に属する有機リン化合物抽出剤でも灯油や四塩化炭素のような水と混じない有機溶媒で希釈して用いられる。それは有機相となる抽出剤の粘度を下げ、水相との比重差を大きくして、有機相と水相への分離性をよくするためである。しかし希釈剤の種類によつて金属化合物の抽出は非常に影響されるから、その選択には特に注意しなければならない。

金属化合物が溶媒抽出される現象は非常に複雑であつて未解決のままになつている問題も多く、抽出剤の性質やその抽出反応機構などを正確に把握することが緊要な課題となつている。このような現状から本研究においては上述の分類による（１）に属する中性の有機リン化合物および（３）の代表的なD2EHPAについて無機酸やウラン化合物がどのような抽出反応機構で抽出されるかをまず明らかにし、抽出剤の化学構造と抽出能との関係や、ウランと硝酸との競合抽出の機構などを明らかにした。また有機相中の抽出剤および抽出された酸や金属化合物の活量係数、抽出反応の熱力学的値、有機相への水の溶解量などを求め、それらの値が抽出剤の希釈剤によつて受ける影響の程度など溶媒抽出の基礎的事項について検討を加えた。

文 献

- 1) G.H. Morrison, H. Freiser : Solvent Extraction in Analytical Chemistry p.148 (1957), John Wiley & Sons, Inc., New York, London
- 2) T.V. Healy, J. Kennedy : J. Inorg. Nucl. Chem. 10 128 (1959)
- 3) H. Saisho : Bull. Chem. Soc. Japan 34 859, 1254 (1961)
- 4) 石森, 木村, 中村, 吾勝, 小船 : 原子力学会誌 5 633 (1963)
- 5) T.H. Siddall III : J. Inorg. Nucl. Chem. 25 833 (1963)
- 6) 1) p. 146
- 7) 垣花, 成田 : 最新イオン交換 p. 31 (1962), 広川書店

第 1 章 リン酸トリブチルによる硝酸、過塩素酸、塩酸および硫酸の抽出機構^{1,2)}

1-1 緒 言

金属化合物を溶媒抽出法によつて精製する場合，共存する酸や水分が金属化合物の抽出率に大きな影響をおよぼすので金属化合物の溶媒抽出の機構を論ずるには酸や水分の挙動を明らかにする必要がある。抽出剤としてアルキルアミン^{3~5)}やリン酸トリアルキル^{6~14)}などによる研究が行なわれているが，単に抽出平衡を論じたものが多く，その機構について立入つて論じたものは少なく，抽出機構は詳かにされたとは云いがたい。本章では硝酸，過塩素酸，塩酸および硫酸のリン酸トリブチル（TBP）による抽出平衡を解析してその機構を明らかにし，つぎに赤外線吸収スペクトルによつて硝酸の抽出過程を明らかにした。

1-2 実 験 方 法

TBP は試薬 1 級品をまず希薄な水酸化ナトリウム溶液と水とで順次洗浄して無水硫酸ナトリウムで脱水したのち，10 mmHg の減圧下で蒸留しその 152 ~ 154 °C の留分を試料とした。また TBP の希釈剤に用いた四塩化炭素，クロロホルム，イソプロピルエーテルおよび灯油はいずれも濃硫酸で洗浄し，つぎに水，水酸化ナトリウム溶液および水で洗浄して塩化カルシウムで乾燥後蒸留して四塩化炭素は 76 ~ 76.5 °C，クロロホルム 60 ~ 61 °C，イソプロピルエーテル 66 ~ 67 °C，灯油 175 ~ 211 °C の留分を使用した。その他は試薬特級品を用いた。

抽出は希釈剤で希釈した TBP 溶液 10 ml と酸の水溶液 10 ml とを図 1-1 のような容量 30 ml の活栓目盛付きガラス円筒（内径 1.8 cm，高さ 11 cm）に入れ，25 ± 0.1 °C に調節した恒温槽中で 5 分間回転（60 rpm）してふりまぜ平衡に達せしめ*，両相に分離後両相の酸濃度を定量し分配係数

* 通常の溶媒抽出の場合は 60 rpm で 30 秒間回転してふりまぜると完全に平衡に達する。

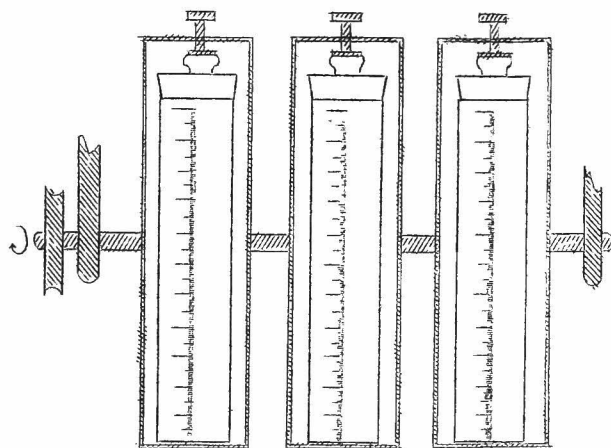


図 1-1

(Kd_H)を求めた。この場合 Kd_H は有機相における酸濃度を水相のそれで除した値である。

水相の酸の定量はフェノールフタレインを指示薬として標準水酸化ナトリウム溶液で滴定して求めた。また有機相の酸は水で3回逆抽出し同様に滴定して求めた。イソプロピルエーテルを希釈剤に用いた場合にはイソプロピルエーテルにも酸が抽出されるのでその量だけ差し引いた。

水相の硝酸イオン，過塩素酸イオンおよび塩素イオン濃度を一定に保つ必要のある場合はそれぞれの酸とその酸のナトリウム塩を，また硫酸イオンの場合はアンモニウム塩を用いて調節した。

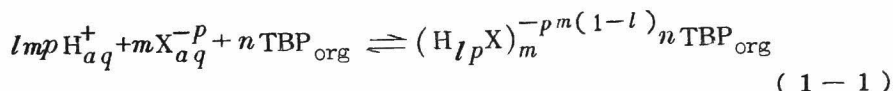
実験結果の整理は最小二乗法を用いた。

赤外線吸収スペクトルは日本分光工業株式会社製 D S 301 型赤外分光光度計に塩化ナトリウムプリズムを装備し，液体セルの窓には塩化銀を用いて測定した。

1-3 抽出機構の解析法

TBP の水への溶解度は 25°C で $0.39 \text{ gr}/\ell^{15)}$ であり，希釈剤で希釈すれば溶解度はさらに減少するので TBP の水相への分配は無視することができ

る。また有機相中での酸の解離も無視することができるとすれば，TBP による酸の抽出反応は一般につきの式で示すことができる。



ここで抽出機構を明らかにするためには (1-1) 式における係数 l , m および n を知る必要があるがそれにはつぎのような解析法によつた。(1-1) 式の平衡定数 K_H は

$$\begin{aligned} K_H &= \frac{((H_l p X)_m^{-pm(1-l)} nTBP)_{org}}{(H^+)_{aq}^{lmp} (X^{-p})_{aq}^m (TBP)_{org}^n} \\ &= \frac{y_N \{ (H_l p X)_m^{-pm(1-l)} nTBP \}_{org}}{r_{\pm}^{m(lp+1)} y_S^n [H^+]_{aq}^{lmp} [X^{-p}]_{aq}^m [TBP]_{org}^n} \end{aligned} \quad (1-2)$$

で示すことができる。ここで

() : 活量

[] : モル濃度

X^{-p} : $-p$ 価の陰イオン

y_S : 有機相中における TBP の活量係数

y_N : 有機相中における TBP と酸との錯化合物の活量係数

r_{\pm} : 酸の平均活量係数

l, m, n : H^+ , X^{-p} および TBP の抽出反応次数

である。

酸の分配係数 Kd_H は

$$Kd_H = \frac{\{ (H_l p X)_m^{-pm(1-l)} nTBP \}_{org}}{[H^+]_{aq}} \quad (1-3)$$

である。また後に述べるように四塩化炭素中の TBP 濃度が 0.73 M 以下では y_S および y_N はそれぞれ 1 とみなすことができるから (第 4 章) , (1-2) と (1-3) 式から 0.73 M-TBP 濃度以下では

$$Kd_H/r_{\pm} = K_H r_{\pm}^{m(lp+1)-1} [H^+]_{aq}^{lp-1} [X^{-P}]_{aq}^m [TBP]_{org}^n \quad (1-4)$$

なる関係式が得られる。(1-4)式の対数をとると

$$\begin{aligned} \log(Kd_H/r_{\pm}) = & \log K_H + (lp-1) \log r_{\pm} [H^+]_{aq} \\ & + m \log r_{\pm} [X^{-P}]_{aq} + n \log [TBP]_{org} \end{aligned} \quad (1-5)$$

となる。

いま(1-5)式を $\log r_{\pm} [H^+]_{aq}$ で微分すると

$$\frac{\partial \log(Kd_H/r_{\pm})}{\partial \log r_{\pm} [H^+]_{aq}} = lp-1 \quad (1-6)$$

が得られる。すなわち、水相の陰イオン濃度と有機相のTBP濃度を一定にして水相の水素イオン活量のみを変化させてそれぞれ Kd_H/r_{\pm} と $r_{\pm} [H^+]_{aq}$ の値を対数で図示するとその勾配から $lp-1$ を求めることができる。

同様に(1-5)式を $\log r_{\pm} [X^{-P}]_{aq}$ で微分すると

$$\frac{\partial \log(Kd_H/r_{\pm})}{\partial \log r_{\pm} [X^{-P}]_{aq}} = m \quad (1-7)$$

また $\log [TBP]_{org}$ で微分すると

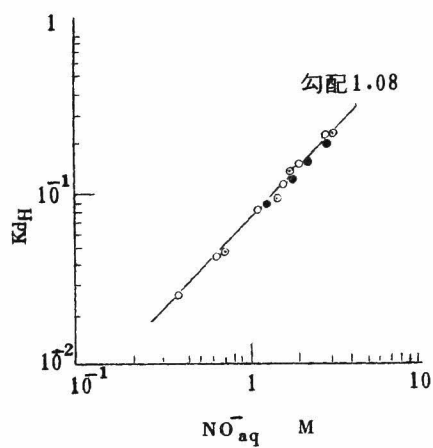
$$\frac{\partial \log(Kd_H/r_{\pm})}{\partial \log [TBP]_{org}} = n \quad (1-8)$$

となり、それぞれの条件で図示した勾配から m と n を求めることができ、抽出反応の機構を明らかにすることができる。

1-4 結果および考察

i) 陰イオン濃度の影響—— m の決定

(1-7)式の m の値は有機相中のTBP濃度および水相の水素イオン濃度を一定にして水相の陰イオン濃度のみを変化させた場合の分配係数と陰イオン濃度の値の対数を図示し、その勾配から求めることができる。図1-2は四塩化炭素で希釈した0.73M-TBPによつて0.20, 0.50および1.0Mの水素イオン濃度の水相から硝酸を抽出した場合の水相の硝酸イオン



0.73M-TBP-CCl₄

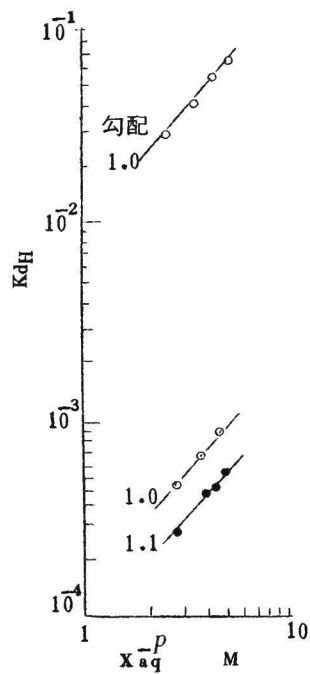
○ 0.20M-H⁺_{aq}

○ 0.50

● 1.0

図 1-2 硝酸の抽出

硝酸イオン濃度の影響



0.73M-TBP-CCl₄

○ HClO₄ (3.0M-H⁺_{aq})

○ HCl (3.0M-H⁺_{aq})

● H₂SO₄ (6.0M-H⁺_{aq})

図 1-3 過塩素酸，塩酸，硫酸の抽出

陰イオン濃度の影響

濃度の依存性をモル濃度で示したものである。水素イオン濃度に関係なく一本の直線が得られる。その勾配は1.08であるが次数 m は整数でなければならぬから $m=1$ とみなすことができる。

同様に図1-3は四塩化炭素で希釈した0.73M-TBPによつて過塩素酸、塩酸および硫酸をそれぞれ3.0, 3.0および6.0Mの水素イオン濃度の水相から抽出した場合の相当する陰イオン濃度の影響を示したもので、その勾配からいずれの場合も $m=1$ とみなすことができる。

ii) 水素イオン濃度の影響— l の決定

図1-4は四塩化炭素で希釈した0.73M-TBPによつてそれぞれ硝酸イオン濃度が一定の水相から硝酸を抽出した場合に K_{dH} と水相の水素イオン濃度との関係を示したものである。硝酸の抽出は水素イオン濃度に関係なく、その勾配は0であるから(1-6)式から $l_{mp}-1=0$ すなわち $l=1$ が得られる。

また図1-5は過塩素酸、塩酸および硫酸を抽出した場合に K_{dH} の水相の水素イオン濃度の依存性を示したもので l の値は過塩素酸と塩酸が $l=1$, 硫酸の場合は SO_4^{2-} とすると $l=1$, HSO_4^- とすると $l=2$ という結果が得られる。

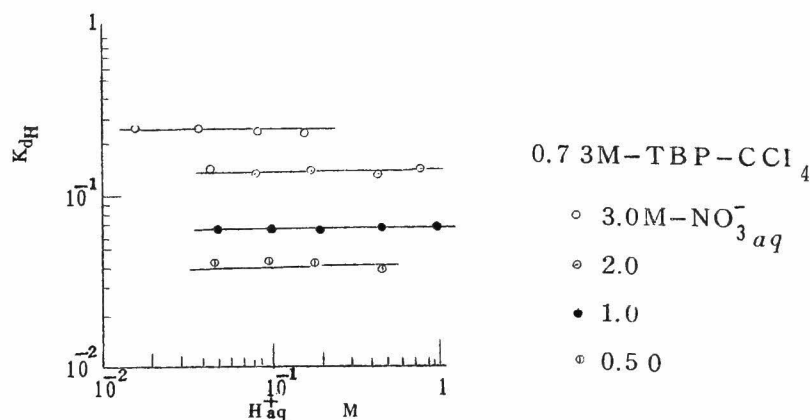


図1-4 硝酸の抽出

水素イオン濃度の影響

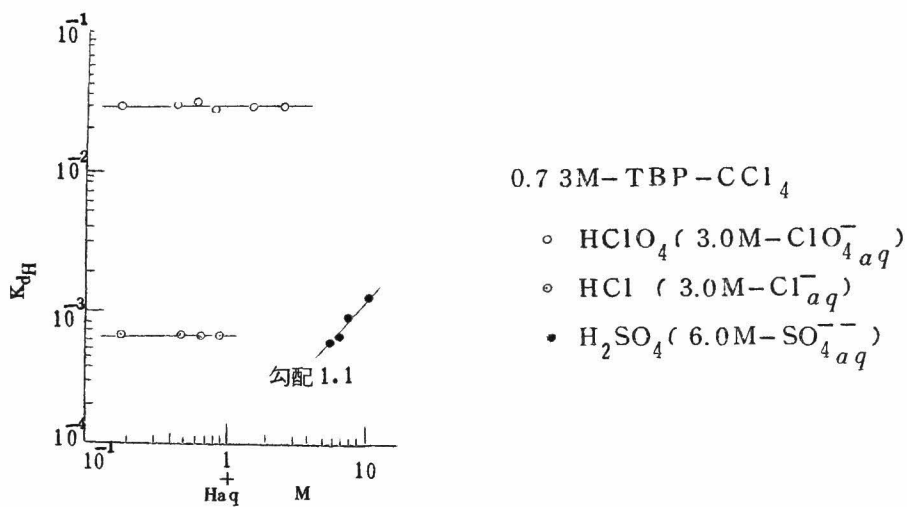


図 1-5 過塩素酸，塩酸，硫酸の抽出
水素イオン濃度の影響

iii) リン酸トリブチル濃度の影響— n の決定

n の値は $\log K_{dH}/r_{\pm}$ を $\log [\text{TBP}]_{org}$ に対して図示することによつ

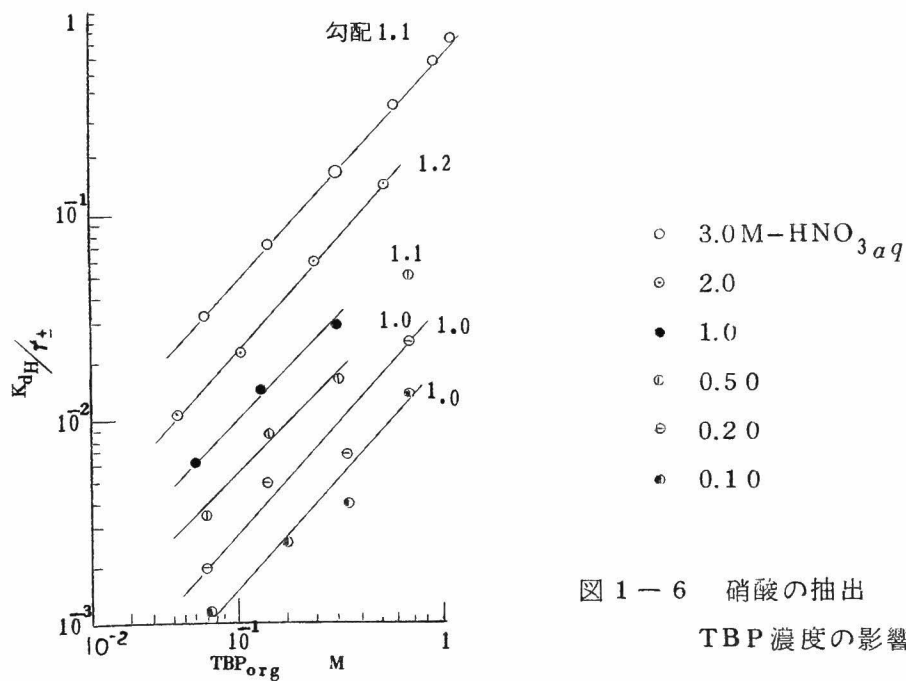


図 1-6 硝酸の抽出
TBP 濃度の影響

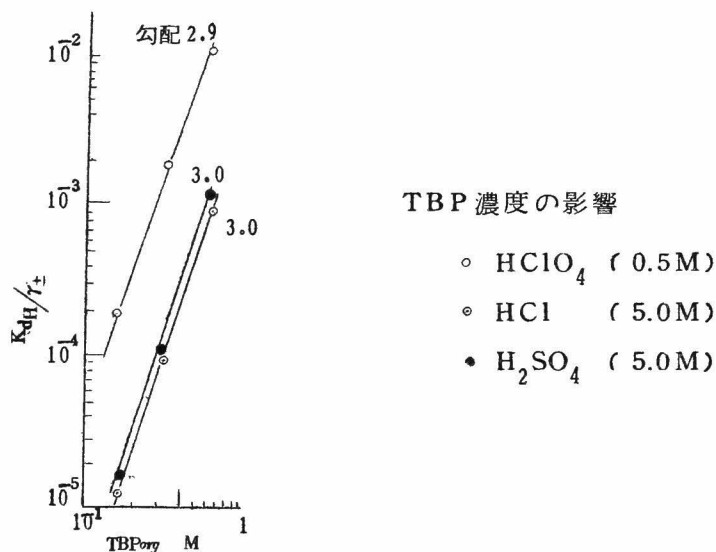


図 1-7 過塩素酸，塩酸，硫酸の抽出

て求めることができる。ここで $[\text{TBP}]_{\text{org}}$ は四塩化炭素中で遊離に存在する TBP のモル濃度である。図 1-6 と図 1-7 はその解析結果で図の勾配から (1-8) 式の n の値は硝酸，過塩素酸，塩酸および硫酸に対して $n = 1, 3, 3$ および 3 が得られる。

iv) 希釈剤の影響

TBP による溶媒抽出では有機相の粘度を下げ，水相との比重差を大きくして両相への分離性をよくするために種々の有機溶媒で希釈して用いられる。多くの研究^{6~14)}では四塩化炭素または灯油が用いられており，i) ~ iii) における m ， l および n の値の決定にも希釈剤に四塩化炭素を用いた。しかし第 6 ~ 8 章で述べるように TBP による抽出は希釈剤によつて大きな影響を受けるのでつぎに希釈剤として四塩化炭素以外にイソプロピルエーテル，灯油およびクロロホルムを用いて，それら希釈剤による抽出反応次数への影響を検討した。このさい炭化水素の混合物である灯油を用いることは好ましくないが，多くの研究に灯油が用いられており，それらとの関連から灯油についても検討した。なお本実験に使用した灯油は比重 (25 °C/4 °C) が

0.795, 粘度が1.32 c.p. (25 °C) のものである。

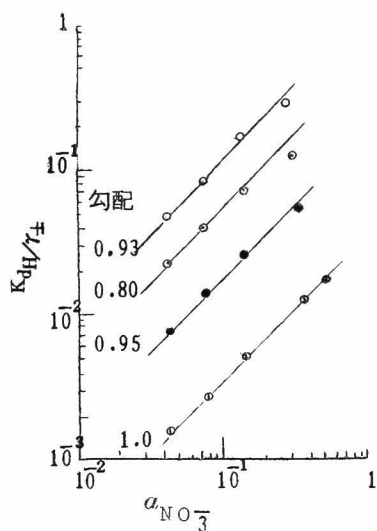


図 1-8 硝酸の抽出
硝酸濃度の影響

0.73M-TBP-希釈剤

- イソプロピルエーテル
- 灯油
- 四塩化炭素
- クロロホルム

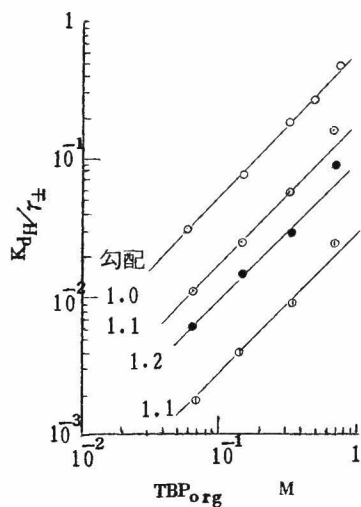


図 1-9 硝酸の抽出
TBP濃度の影響

1.0 M-HNO₃aq

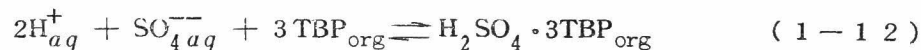
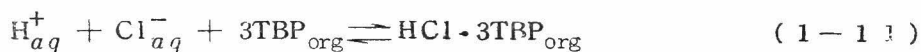
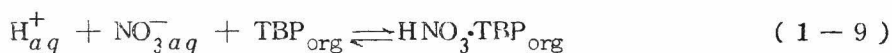
- イソプロピルエーテル
- 灯油
- 四塩化炭素
- クロロホルム

図 1-8 と図 1-9 はそれらの結果である。図 1-8 では上記の希釈剤で

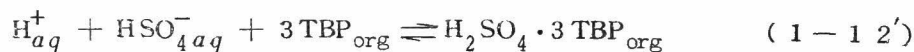
希釈した 0.73 M-TBP によつて硝酸を抽出した場合の K_{dH}/r_{\pm} に対する水相の硝酸イオン活量の影響を示したもので $m=1$ とみなされる。また図 1-9 は種々の濃度に希釈した TBP によつて 1.0 M の硝酸水溶液から硝酸を抽出した場合の結果で希釈剤に関係なく勾配から $n=1$ が得られる。すなわち i) ~ iii) で得た m , l および n の値は希釈剤の種類によらない。また希釈剤による影響は硝酸の抽出のみについて検討したが、他の過塩素酸、塩酸および硫酸の抽出反応次数についても同様に希釈剤の種類に無関係であると考えられる。

なお、上記 4 種類の希釈剤ではイソプロピルエーテルを用いた場合に最もよく硝酸が抽出され、イソプロピルエーテル > 灯油 > 四塩化炭素 > クロロホルムの順に悪くなる。

以上の結果、硝酸、過塩素酸、塩酸および硫酸の TBP による抽出機構はそれぞれ m , l および n の値から



または



であり、またこれらの酸の抽出されやすさは硝酸が最もよく抽出され、硝酸 > 過塩素酸 > 塩酸 > 硫酸の順に抽出されにくくなることがわかった。

酸の抽出機構については著者の研究と前後して多くの研究者によつて行なわれているのでそれらの結果と比較すると、硝酸の抽出では McKay^{6,7)} が $n=1$, Tuck⁸⁾ は有機相の粘度測定から $n=1$, Collap¹²⁾ は分光光度法によつて $n=1$ であることを報告しており、著者の結果と一致する。また Naito^{10,11)} は TBP 濃度の薄い領域では $n=1$, 濃い領域では $n=2$ であるとしているが、これは有機相における TBP および TBP と硝酸との錯化合物の活量係数がそれぞれ 1 とみなし得る濃度範囲で抽出機構を検討すべき

であり，第4章で述べるように $n = 2$ なる値は疑問と思われる。

過塩素酸の抽出では McKay⁷⁾ と Kertes⁹⁾ が $n = 1$ ，Naito¹⁰⁾ と Whitney¹⁴⁾ は $n = 3$ であると報告しているが著者の行つた TBP 濃度が $0.7 \sim 3$ M 以下では $n = 1$ に相当する勾配は得られず，Naito¹⁰⁾ と Whitney¹⁴⁾ と同じ $n = 3$ に相当する勾配が得られた。

塩酸の抽出では著者の得た $n = 3$ なる値にくらべて McKay⁷⁾ が $n = 1$ ，Kertes¹³⁾ が有機相の粘度と電導度測定から $n = 2$ ，Naito¹⁰⁾ が $n = 1$ ，または 3 と研究者によつて n の値が異なる。

硫酸については Naito¹⁰⁾ の得た $n = 3$ なる値と一致する。

V) 赤外線吸収スペクトルによる硝酸の抽出の研究

硝酸の分配の測定からだけでは TBP と硝酸がどのような錯化合物を作り抽出機構に關与しているかを明らかにするにはなお不十分であるので赤外線吸収スペクトルによる研究を行つた。TBP 相中の硝酸の赤外線吸収スペクトルについては Peppard¹⁶⁾，Nukada¹⁷⁾ などの研究があるが両者には吸収線の位置にかなりの差があり，また TBP の赤外線吸収スペクトルについても多くの報告^{16~21)} があるが値は少しずつ異なるので，それらの値と比較検討した。

TBP の赤外線吸収スペクトル

最初四塩化炭素に溶解した 0.05 M-TBP のスペクトルを測定した。その結果を図 1-10 に示す。それぞれの吸収線の帰属は Bellamy²²⁾ によつて行つた。 2930cm^{-1} と 2840cm^{-1} はブチル基の C-H 伸縮振動 ν_{CH} ， 1459cm^{-1} と 1379cm^{-1} はブチル基の H-C-H 変角振動 δ_{CH} ，また 1280cm^{-1} と 1265cm^{-1} の二重線はホスホリル基の伸縮振動 $\nu_{\text{P=O}}$ ， 1052cm^{-1} ， 1022cm^{-1} および 988cm^{-1} の三重線は P-O-C 骨格伸縮振動 $\nu_{\text{P-O-C}}$ である。 1143cm^{-1} と 1115cm^{-1} および 907cm^{-1} の弱い吸収は帰属がはつきりしない。 $\nu_{\text{P=O}}$ の強度の強い方の 1280cm^{-1} を他の研究者の測定値と比較すると Peppard¹⁶⁾ 1280cm^{-1} ，Nukada¹⁷⁾ 1275cm^{-1} ，Ferraro¹⁸⁾ 1275cm^{-1} ，Bellamy¹⁹⁾ 1274cm^{-1} ，大島²⁰⁾ 1260cm^{-1} ，Nikolaev²¹⁾ 1275cm^{-1}

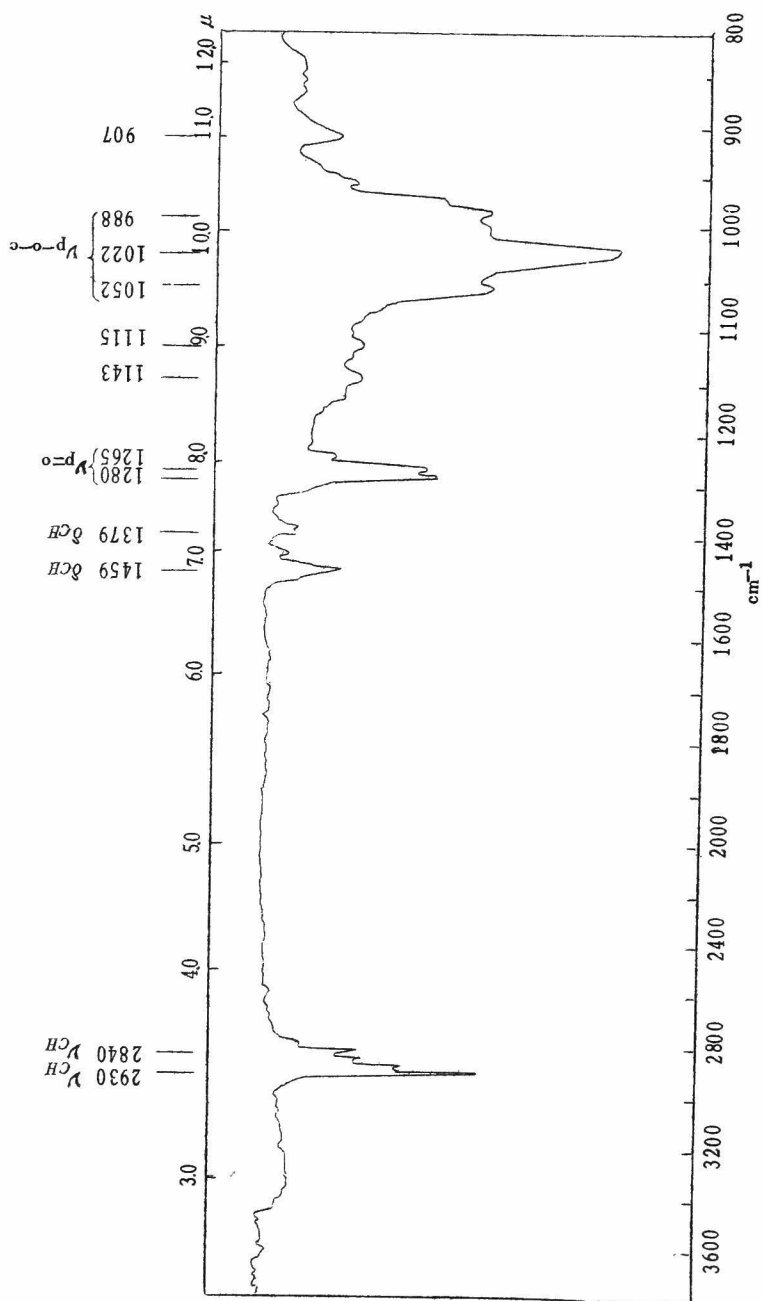


図 1-10 TBP の赤外線吸収スペクトル

などの値が報告されており，著者の測定値は Peppard¹⁶⁾ の値と一致する。

TBP-硝酸系の赤外線吸収スペクトル

0.05M-TBP の四塩化炭素溶液を種々濃度の硝酸水溶液とふりまぜたのち，TBP 相を分離してそのスペクトルを測定した。図1-11はその結果である。硝酸濃度が高くなると 1280cm^{-1} と 1265cm^{-1} の $\nu_{\text{P=O}}$ の吸収強度が減少し， 1205cm^{-1} の新しい吸収線が増大する。この 1205cm^{-1} の吸収線は硝酸が TBP のホスホリル基に水素結合したために $\nu_{\text{P=O}}$ がシフトしたもので，シフトの大きさは 75cm^{-1} であり，かなり強い結合であることがわかる。そして $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ が 1 以上である No.4 および No.5 では $\nu_{\text{P=O}}$ の二重線は完全になくなる。このことは TBP のホスホリル基がすべて硝酸と結合していることを示す。 $\nu_{\text{P=O}}$ のシフトの大きさに関して Peppard¹⁶⁾ は 130cm^{-1} ，Nukada¹⁷⁾ は 67cm^{-1} であるとの報告もあるが著者の結果は Nukada の値に近い。

0.05M-TBP の四塩化炭素溶液を過塩素酸，塩酸または硫酸とふりまぜたのちの TBP 相のスペクトルを測定しても TBP の $\nu_{\text{P=O}}$ は長波長にシフトし，それぞれ 1210cm^{-1} ， 1210cm^{-1} および 1220cm^{-1} に新しい吸収線があらわれ，いずれもホスホリル基に水素結合していることがわかる。

$\nu_{\text{P-O-C}}$ の 1052cm^{-1} ， 1022cm^{-1} および 988cm^{-1} の三重線は硝酸濃度が増加するにつれて 1052cm^{-1} の吸収が強くなる一方 988cm^{-1} が弱くなる。また 1022cm^{-1} の吸収は 1027cm^{-1} へとわずかに短波長へシフトする。これはホスホリル基に硝酸が水素結合したために二次的に $\nu_{\text{P-O-C}}$ の振動が変化したためと考えられる。

$2500 \sim 2600\text{cm}^{-1}$ における巾広の吸収線はホスホリル基に水素結合している硝酸の水酸基の伸縮振動 ν_{OH} でその強度は共有性硝酸の逆対称伸縮振動 $\nu_{\text{ONO}_2 \text{ asym}}$ 1638cm^{-1} ，対称伸縮振動 $\nu_{\text{ONO}_2 \text{ sym}}$ 1308cm^{-1} ，N-O伸縮振動 $\nu_{\text{N-O}}$ 935cm^{-1} およびイオン性硝酸の逆対称伸縮振動 $\nu_{\text{NO}_3^- \text{ asym}}$ 1390cm^{-1} とともに TBP 相中の硝酸濃度に比例する。

硝酸の分配の実験から TBP と硝酸は 1 : 1 で結合することがわかつているが 1 : 1 で結合する以上の量の硝酸が TBP 相中に存在する場合は硝酸が P-O-C の酸素に結合するか，また単に溶解しているだけなのか赤外線吸

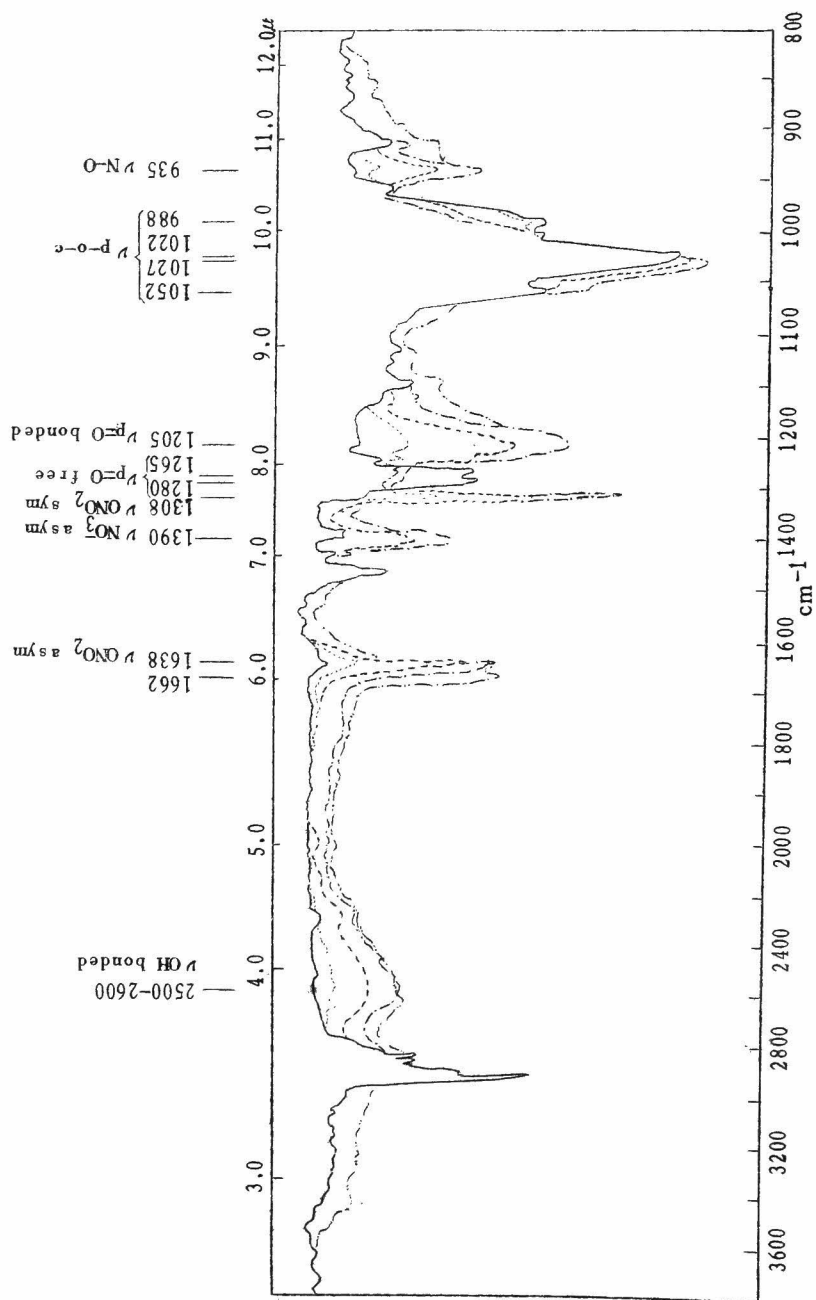


図 1-11 0.05M-TBP- CCl_4 - HNO_3 org の赤外線吸収スペクトル

(図 1-11) つづき

	$[\text{TBP}]_{\text{org}}$	$[\text{HNO}_3]_{\text{org}}$	$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$	$[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$
No. 1 ———	0.0476M	0.00422M	1.13M	0.0886
2 ······	0.0474	0.0160	2.18	0.337
3 - - - -	0.0488	0.0363	4.22	0.743
4 - - - -	0.0469	0.0488	7.25	1.04
5 - - - -	0.0476	0.0738	13.1	1.55

収スペクトルから明らかにすることができないが， 1662 cm^{-1} に新しい吸収線が表われる (No. 5)。

以上の結果から硝酸はTBPのホスホリル基の酸素と水素結合しており，また未解離の状態が存在するが一部はイオン対を作つて存在していると考えられる。

1-5 結 言

本章ではTBPによる硝酸，過塩素酸，塩酸，および硫酸の抽出機構を水相の水素イオン濃度，陰イオン濃度および有機相のTBP濃度を変化させて分配係数を測定することにより検討した。その結果



または



なる反応によつて抽出されることを明らかにした。

また赤外線吸収スペクトルによる硝酸の抽出過程を追跡して硝酸はTBPのホスホリル基の酸素に水素結合して抽出され，未解離の状態が存在し，一部はイオン対を作つて存在していることを明らかにした。

文 献

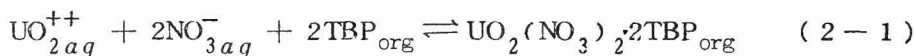
- 1) 西, 浅野 : 第3回原子力シンポジウム報文集 (2) p.274 (1959)
- 2) 西, 浅野 : 第1回原子力研究総合発表会講演 (1960)
- 3) E.L. Smith, J.E. Page : J. Soc. Chem. Ind. 67 48 (1948)
- 4) K.A. Allen : J. Phys. Chem. 60 239, 943 (1956)
- 5) L. Newman, P. Klotz : J. Phys. Chem. 65 796 (1961)
- 6) K. Alcock, S.S. Grimley, T.V. Healy, J. Kennedy, H.A.C. McKay : Trans. Faraday Soc. 52 39 (1956)
- 7) H.A.C. McKay, E. Hesford : J. Inorg. Nucl. Chem. 13 156 (1960)
- 8) D.G. Tuck : J. Chem. Soc. 2783 (1958)
- 9) A.S. Kertes, V. Kertes : J. Appl. Chem. 10 287 (1960)
- 10) K. Naito, T. Suzuki : J. Phys. Chem. 66 983 (1962)
- 11) K. Naito : Bull. Chem. Soc. Japan 33 363 (1960)
- 12) T.J. Collap, J.F. Blum : J. Phys. Chem. 64 1324 (1960)
- 13) A.S. Kertes : J. Inorg. Nucl. Chem 14 104 (1960)
- 14) D.C. Whitney, R.M. Diamond : J. Phys. Chem. 67 209 (1963)
- 15) L.L. Burger, R.M. Wagner : Ind. Eng. Chem. Data Series 3 310 (1958)
- 16) D.F. Peppard, J.R. Ferraro : J. Inorg. Nucl. Chem. 15 365 (1960)
- 17) K. Nukada, K. Naito, U. Maeda : Bull. Chem. Soc. Japan 33 894 (1960)
- 18) J.R. Ferraro : J. Inorg. Nucl. Chem. 10 319 (1959)
- 19) L.J. Bellamy, L. Beecher : J. Chem. Soc. 475 (1952)
- 20) 大島 : 原子力学会誌 4 166 (1962)

- 21) A.V. Nikolaev, S.M. Shubina : Russ. J. Inorg. Chem.
6 408 (1961)
- 22) L.J. Bellamy : The Infrared Spectra of Complex
Molecules 2nd Ed. p.258 (1958), John Wiley & Sons,
Inc., New York, London

第 2 章 リン酸トリブチルによる硝酸ウラニルの抽出機構¹⁾

2-1 緒 言

リン酸トリブチル (TBP) による硝酸ウラニルの抽出は核燃料の精製や再処理に広く応用されるために多くの研究者^{2~6)}によつて報告されている。また抽出機構については Moore⁷⁾と McKay⁸⁾が TBP 中に硝酸ウラニルを飽和させた場合、硝酸ウラニル/TBP の比が $1/2$ であることから (2-1) 式で抽出されることを示しているが、著者は第 1 章で述べたと同様な解析



法によつて硝酸ウラニルの分配係数を種々の条件で測定することにより抽出機構を明らかにした。

本章ではその結果について述べ、赤外線吸収スペクトルによつて硝酸ウラニルの抽出過程を明らかにした。

2-2 実 験 方 法

TBP および TBP の希釈剤に用いた四塩化炭素、クロロホルム、イソプロピルエーテル、灯油の精製法、抽出操作、硝酸ウラニルの分配係数 (K_d) の測定および赤外線吸収スペクトルの測定法は第 1-2 節に述べたものと同じ方法によつた。なお硝酸ウラニルは水から再結晶したものを用いた。また有機相とふりまぜる前の水相の硝酸ウラニル濃度は 0.0250 M である。

平衡後の水相の硝酸ウラニルの定量は硫酸塩にかえてからジョンス還元器⁹⁾で U^{4+} とし、これを標準過マンガン酸カリウム溶液で滴定して求めた。また有機相中のウラン濃度は炭酸アンモニウム溶液と水とで 2 回ずつ逆抽出し、同様に滴定して求めた。水相の硝酸はフェノールフタレインを指示薬として標準水酸化ナトリウム溶液で滴定して求めた。

イソプロピルエーテルを希釈剤に用いた場合にはイソプロピルエーテル自身にも硝酸ウラニルと硝酸が抽出されるので、その量だけ差し引いた。

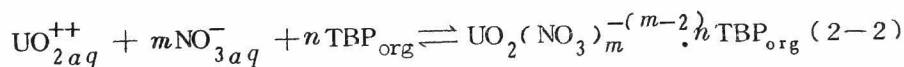
水相の硝酸イオン濃度または水素イオン濃度を一定に保つ必要がある場合には硝酸と硝酸ナトリウムを用いて調節した。

また実験結果は最小二乗法によつて整理した。

2-3 抽出機構の解析法

TBP による硝酸ウラニルの抽出反応は TBP 中における硝酸[✓]の飽和濃度^{ウラニル}の測定から (2-1) 式のごとくであることが示されているが、さらに硝酸ウラニルの有機相—水相への分配から抽出機構を明らかにするために第 1-3 節と同様な解析法を用いた。

TBP による硝酸ウラニルの抽出反応は一般に (2-2) 式で示すことができる。



ここで抽出機構を明らかにするためには抽出反応次数 m および n を求める必要がある。

まず (2-2) 式の平衡定数 K_U はつぎのように与えられる。

$$\begin{aligned} K_U &= \frac{(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_m^{-(m-2)} \cdot n\text{TBP})_{\text{org}}}{(\text{UO}_2^{++})_{aq} (\text{NO}_3^-)_{aq}^m (\text{TBP})_{\text{org}}^n} \\ &= \frac{y_U [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_m^{-(m-2)} \cdot n\text{TBP}]_{\text{org}}}{y_S^n r_U r_{\text{NO}_3}^m [\text{UO}_2^{++}]_{aq} [\text{NO}_3^-]_{aq}^m [\text{TBP}]_{\text{org}}^n} \quad (2-3) \end{aligned}$$

ここで

() : 活量

[] : モル濃度

y_S : 有機相における TBP の活量係数

y_U : 有機相における TBP と硝酸ウラニルとの錯化合物の活量係数

r_U : 水相のウラニルイオンの活量係数¹⁹⁾

$r_{\text{NO}_3}^-$: 水相の硝酸イオンの活量係数

m, n : 硝酸イオンおよび TBP の抽出反応次数

のちほど第 4 章および第 5 章で述べるように四塩化炭素中の TBP 濃度が 0.73 M 以下では y_S と y_U はそれぞれ 1 とみなすことができ、また硝酸ウラニルの分配係数 Kd_U は

$$Kd_U = \frac{[UO_2(NO_3)]_m^{-(m-2)} \cdot n TBP]_{org}}{[UO_2^{++}]_{aq}} \quad (2-4)$$

であるから、(2-3) と (2-4) 式から 0.73 M-TBP 濃度以下では

$$Kd_U / r_U = K_U r_{NO_3}^m [NO_3^-]_{aq}^m [TBP]_{org}^n \quad (2-5)$$

なる関係式が得られる。

いま、有機相中の TBP 濃度が一定の場合 (2-5) 式は

$$Kd_U / r_U = K'_U r_{NO_3}^m [NO_3^-]_{aq}^m \quad (2-6)$$

となる。したがって $\log(Kd_U / r_U)$ と $\log r_{NO_3} [NO_3^-]_{aq}$ の関係を図示すれば直線が得られ、その勾配から m を求めることが予期される。

また、水相の硝酸イオン濃度が一定の場合には (2-5) 式は

$$Kd_U / r_U = K''_U [TBP]_{org}^n \quad (2-7)$$

となり、 $\log(Kd_U / r_U)$ の値を $\log [TBP]_{org}$ の値に対して図示すれば直線の勾配から n を知ることができる。

上述の解析法では有機相中でウラニルイオンはすべて硝酸イオンと会合していると仮定している。もしこの仮定が成立しない場合、解析法はさらに複雑になるが実際に係数 m および n の決定にさいしてこの仮定に矛盾はない。

なお、水相での硝酸イオンの濃度が高いと $UO_2(NO_3)^+$, $UO_2(NO_3)_2$, $UO_2(NO_3)_3^- \dots$ など が逐次生成し、それらの濃度を別々に定量したり、またその活量係数を求めることはいちじるしく困難となる。したがってこの解析法を適用するには水相の硝酸イオン濃度を低く保つて行なう必要がある。^{*}

2-4 結果および考察

i) 硝酸イオン濃度の影響— m の決定

m の値は(2-6)式から求めることができる。図2-1は四塩化炭素で希釈した0.73M-TBPによつて0.2, 0.5および1.0Mの水素イオン濃度の水相から硝酸ウラニルを抽出した場合に Kd_U の水相の硝酸イオン濃度依存性をモル濃度で示したものである。水素イオン濃度に関係なく $\log Kd_U$ と

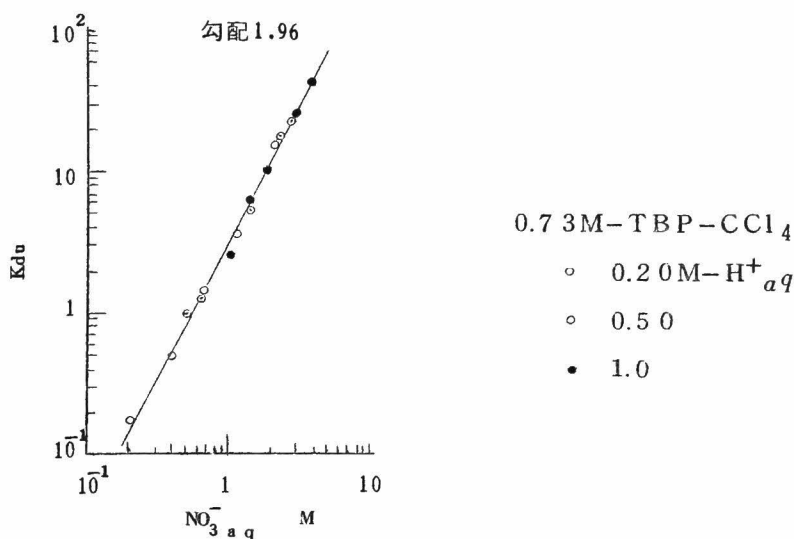


図2-1 硝酸イオン濃度の影響

$\log[NO_3^-]_{aq}$ の間には直線関係が得られる。その直線の勾配から $m=2$ が得られる。

ii) リン酸トリブチル濃度の影響— n の決定

n の値は $\log(Kd_U/r_U)$ の値を $\log[TBP]_{org}$ の値に対して図示することによつて求めることができる。図2-2はその解析結果でTBPの希釈剤には四塩化炭素を用いた。図2-2の直線の勾配から(2-7)式の n の値は

* 水溶液中における $UO_2^{++} + NO_3^- = UO_2(NO_3)^+$ の平衡定数 $k_1 = 0.208$ (イオン強度2)¹⁰⁾から $UO_2(NO_3)^+$ の生成量を計算すると0.5M- NO_3^- で9%、1.0M- NO_3^- で17%となる。

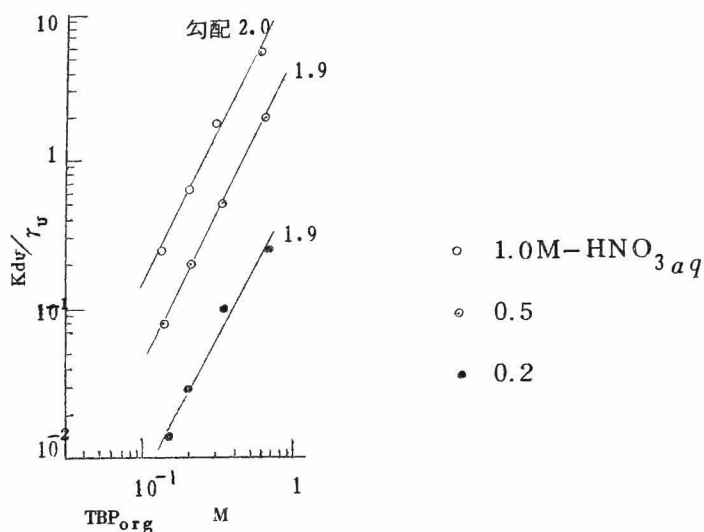
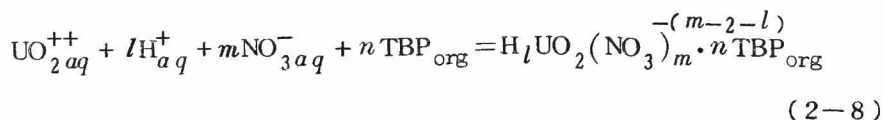


図 2-2 TBP 濃度の影響

水相の硝酸濃度に関係なく $n = 2$ が得られる。

iii) 水素イオン濃度の影響— l の決定

(2-2) 式で TBP による硝酸ウラニルの抽出の一般式を示したが，会合抽出においては塩酸中から塩化鉄(Ⅲ)をイソプロピルエーテルで抽出する場合のごとくクロロ鉄(Ⅲ)酸 HFeCl_4 として抽出され，水素イオンが直接抽出に関与している場合がある。^{17,18)} したがって水素イオンの共存する水相から硝酸ウラニルを抽出する場合には一般式を(2-8)式のごとく示し，



水相の硝酸イオン濃度および有機相の TBP 濃度を一定にして水相の水素イオン濃度の影響を検討し， l の値を求める必要がある。図 2-3 はその結果である。勾配が 0 であることから $l = 0$ であり，水素イオン濃度は硝酸ウラニルの抽出に無関係であることがわかる。

実際に第 5 章で述べるが TBP による抽出では硝酸と硝酸ウラニルはそれ

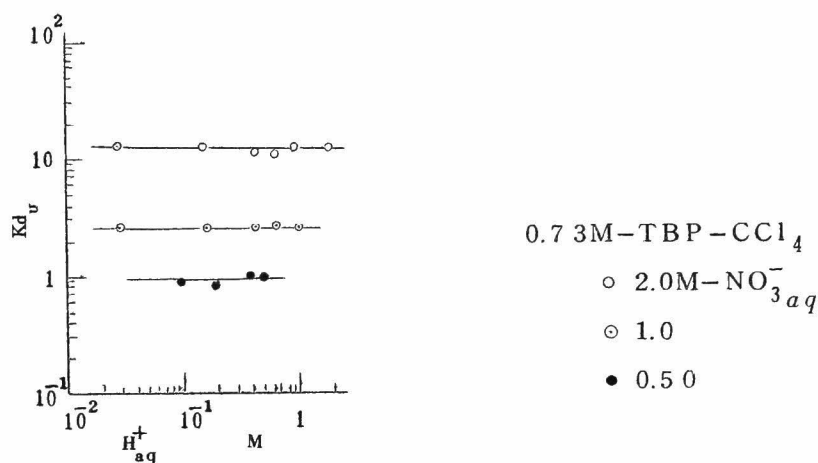


図 2-3 水素イオン濃度の影響

それぞれ別の機構で抽出され，両者が共存する場合には競合抽出を考慮しなければならない。赤外線吸収スペクトルの結果（図 5-2）からも硝酸と硝酸ウラニルは別々に TBP のホスホリル基に結合して抽出されることがわかる。

iv) 希釈剤の影響

TBP による硝酸の抽出の場合と同様に硝酸ウラニルの抽出も TBP の希釈剤によつて大きな影響を受けると考えられるので，つぎに希釈剤に灯油，イソプロピルエーテル，クロロホルムを用いて，それら希釈剤による抽出反応次数への影響を検討した。図 2-4 および図 2-5 はそれらの結果である。

図 2-4 では上記の希釈剤で希釈した $0.73M-TBP$ によつて硝酸ウラニルを抽出した場合の水相の硝酸濃度の影響を示したものでその直線の勾配から $m=2$ が得られる。また図 2-5 は 4 種の希釈剤で希釈した種々の濃度の TBP によつて $1.0M$ の硝酸水溶液から硝酸ウラニルを抽出した場合の TBP 濃度の影響を示したもので，この直線の勾配から (2-7) 式の n は希釈剤に関係なく $n=2$ とおくことができる。すなわち抽出反応次数は希釈剤の種類によつて変化しない。

なお，上記の 4 種類の希釈剤では灯油を用いた場合に最もよく硝酸ウラニ

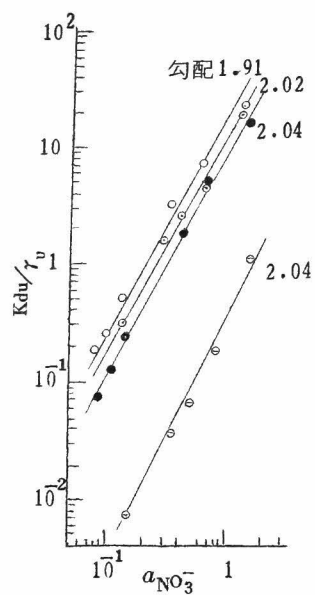


図 2-4 硝酸濃度の影響

0.73M-TBP-希釈剤

- 灯油
- イソプロピルエーテル
- 四塩化炭素
- クロロホルム

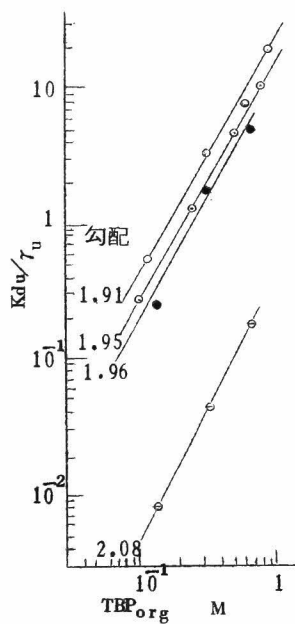


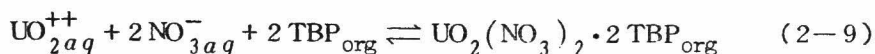
図 2-5 TBP濃度の影響

1.0M-HNO₃ aq

- 灯油
- イソプロピルエーテル
- 四塩化炭素
- クロロホルム

ルが抽出され、灯油>イソプロピルエーテル>四塩化炭素>クロロホルムの順に悪くなる。

以上の結果 TBP による硝酸ウラニルの抽出反応は $l = 0$, $m = 2$ および $n = 2$ から次式で示されることがわかった。



(2-9) 式は Moore⁷⁾ や McKay⁸⁾ が示した (2-1) 式と一致し、また著者の公表 1 年後に著者と同様な解析法によつて抽出機構を研究した Naito¹¹⁾ の研究とも一致する。

V) 赤外線吸収スペクトルによる検討

硝酸ウラニルと TBP とがどのような錯化合物を作つて抽出されるかを明らかにするために四塩化炭素に溶解した 0.05M-TBP 10 ml と硝酸ウラニルを含む種々濃度の硝酸アルミニウム水溶液 10 ml とをふりませ、硝酸ウラニルを TBP 相に分配させたのち、両相を分離して、TBP 相の赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果を図 2-6 に示す。

硝酸ウラニルの濃度が高くなるにつれて 1184cm^{-1} の吸収が強くなるが、これは TBP のホスホリル基に硝酸ウラニルが結合したために $\nu_{\text{P=O}}$ の 1280cm^{-1} および 1265cm^{-1} の二重線が 96cm^{-1} 長波長側にシフトした結果と考えられる。硝酸ウラニルと結合したホスホリル基の吸収線の測定値については Nikolaev¹³⁾ 1180cm^{-1} , Ferraro¹⁴⁾ 1179cm^{-1} , 大島¹⁵⁾ 1180cm^{-1} , Nukada¹⁶⁾ 1187cm^{-1} などの値が報告されているが、著者の結果は丁度これらの値の間である。シフトの大きさからホスホリル基と硝酸ウラニルとの結合はかなり強い結合であることがわかる。

$\nu_{\text{P-O-C}}$ も硝酸ウラニルの濃度が高くなると 1052cm^{-1} の吸収が強くなると同時に 988cm^{-1} の吸収が弱くなり、 1022cm^{-1} の吸収はわずかに短波長の 1030cm^{-1} へシフトする。これらのスペクトルの変化は硝酸と TBP との反応に類似している。

1523cm^{-1} および 1280cm^{-1} の吸収は硝酸ウラニルにもとづく共有性

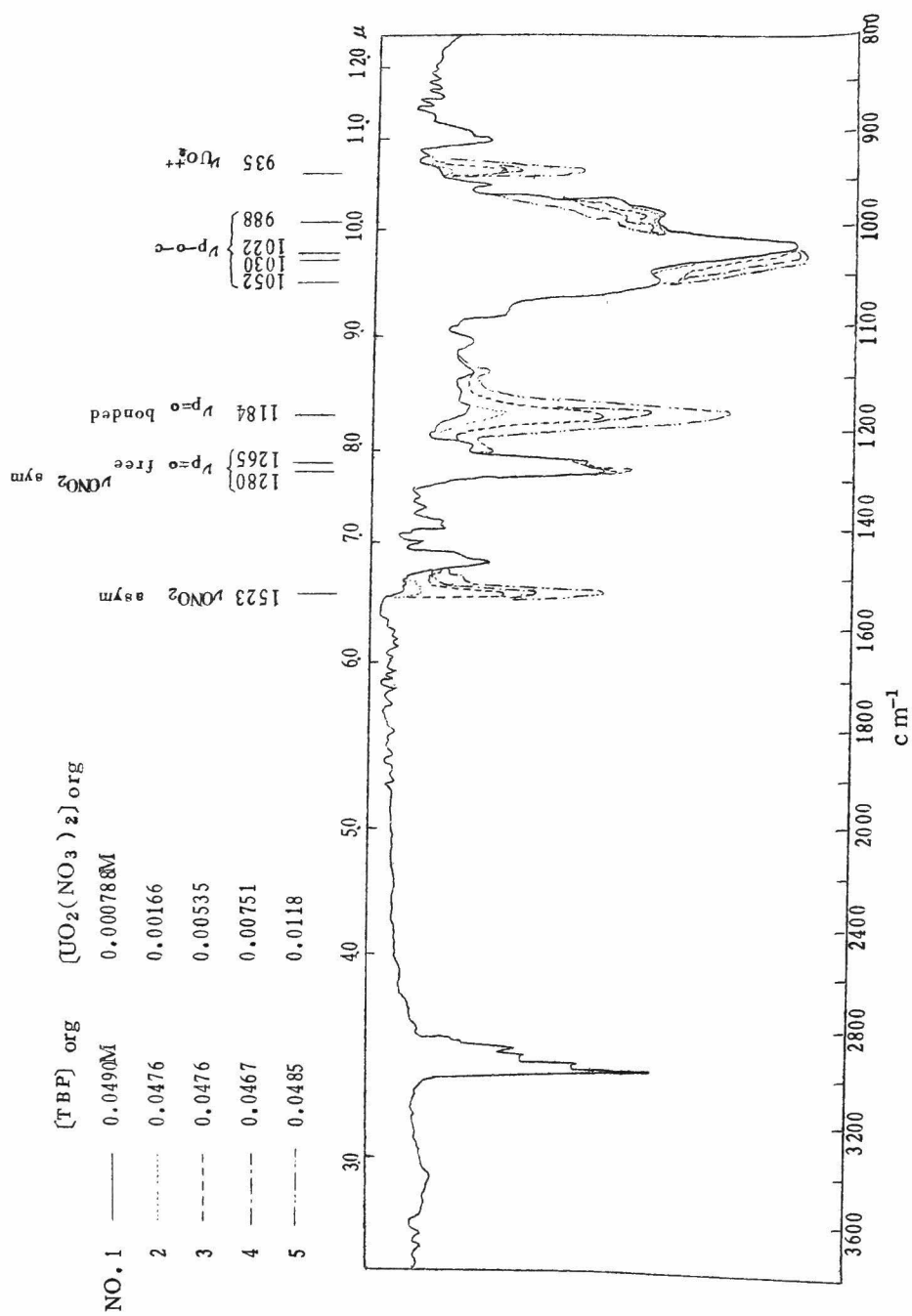


図 2-6 0.05M-TBP-CCl₄-UO₂(NO₃)₂ org の赤外線吸収スペクトル

硝酸の逆対称伸縮振動 $\nu_{\text{ONO}_2 \text{ asym}}$ および対称伸縮振動 $\nu_{\text{ONO}_2 \text{ sym}}$ によるもので、また 935cm^{-1} は UO_2^{++} の伸縮振動 $\nu_{\text{UO}_2^{++}}$ である。TBP と硝酸の反応では硝酸イオンの逆対称伸縮振動による 1390cm^{-1} に吸収があらわれたが、硝酸ウラニルとの反応では硝酸ウラニル濃度が高くなつてもまったく同領域に吸収はない。

これらの結果から硝酸ウラニルはTBP のホスホリル基と結合して抽出され、有機相中では未解離の状態で存在することがわかった。

2-5 結 言

本章ではTBP による硝酸ウラニルの抽出機構を第1章で述べた酸の場合と同様な解析法によつて水相の硝酸イオン濃度、水素イオン濃度および有機相のTBP 濃度を変化させて分配係数を測定することにより検討した。その結果



なる反応によつて抽出され、この抽出反応式はTBP の希釈剤には無関係であることを明らかにした。

また赤外線吸収スペクトルによつて硝酸ウラニルの抽出の過程を追跡し、硝酸ウラニルはTBP のホスホリル基に結合して抽出され、有機相中では未解離の状態で存在していることを明らかにした。

文 献

- 1) 西, 浅野 : 第3回原子力シンポジウム報文集 (2) p.274 (1959)
- 2) Proceedings of the International Conference of the Peaceful Uses of Atomic Energy Vol.7,8,9 (1956)
Vol. 4, 17 (1958)
- 3) Progress in Nuclear Energy Vol.Ⅲ (1956), Pergamon Press, New York, London
- 4) K. Alcock, G.F. Best, E. Hesford, H.A.C. McKay : J. Inorg. Nucl. Chem. 6 328 (1958)
- 5) T. Sato : ibid 6 334 (1958)
- 6) 佐藤, 後藤 : 工化 60 1444 (1957)
- 7) R.L. Moore : AECD-3196 (1951)
- 8) T.V. Healy, H.A.C. McKay : Trans. Faraday Soc. 52 633 (1956)
- 9) C.J. Rodden : Analytical Chemistry of the Manhattan Projects p 54 (1950), McGraw-Hill Book Co., New York, London
- 10) K.B. Yatsimirshii, V.P. Vasil'El : Instability Constants of Complex Compounds, p.120 (1960), Pergamon Press, New York, London
- 11) N.H. Nachtrieb, R.E. Fryxell : J.Am. Chem. Soc. 70 3552 (1948)
- 12) K. Naito : Bull. Chem. Soc. Japan 33 363 (1960)
- 13) A.V. Nikolaev, S.M. Shubina : Russ. J. Inorg. Chem. 6 408 (1961)
- 14) J.R. Ferraro : J. Inorg. Nucl. Chem. 10 319 (1959)
- 15) 大島 ; 原子力学会誌 4 166 (1962)
- 16) K. Nukada, K. Naito, U. Maeda : Bull. Chem. Soc. Japan 33 894 (1960)

- 17) N.H. Nachtrieb, J.G. Conway : J. Am. Chem. Soc.
70 3547 (1948)
- 18) N.H. Nachtrieb, R.E. Fryxell : J. Am. Chem. Soc.
70 3552 (1948)
- 19) Y. Marcus : J. Phys. Chem. 65 1647 (1961)

第 3 章 中性の有機リン化合物による硝酸ウ ラニルの抽出¹⁾

3-1 緒 言

リン酸トリブチル (TBP) を用いる溶媒抽出法では硝酸や硝酸ウラニルの抽出機構も前二章で述べたように明らかにされ, また核燃料の精製や照射済燃料の再処理などに広く実用化されてきた。^{2,3)} しかし TBP よりさらにすぐれた抽出能と物理的性質を有する抽出剤を開発することは工学的に極めて大切なことである。1957 年ジュネーブで開催された第 2 回原子力平和利用国際会議で Blake Jr.⁴⁾ がホスホリル基をもつた中性の有機リン化合物抽出剤による硝酸ウラニルと硝酸プルトニルの溶媒抽出において, アルキル基の長さや側鎖の存在によつてどのように抽出能が変化するかを報告して以来, ホスホリル基をもつた中性の有機リン化合物抽出剤に関する研究は Siddall III^{5,6,7)}, Burger⁸⁾, Healy⁹⁾ および Nomura¹⁰⁾ らによつて行なわれてきた。著者も 1958 年以後これら有機リン化合物抽出剤について総括的な検討を加えてきた。本章では種々の有機リン化合物, すなわち, ジアルキル水素ホスホナート, リン酸トリアルキル, ジアルキルアルキルホスホナート, アルキルジアルキルホスフィナートおよびトリアルキルホスフィンオキシドの合成法とその物理的性質について述べ, つぎに硝酸ウラニルに対する抽出能を比較検討して抽出能の差が有機電子論によつて定性的に説明できることを明らかにした。

3-2 実験方法

合成した有機リン化合物の元素分析は京都大学元素分析センターに依頼し, 理論値と 0.3 % 以内で一致することをたしかめた。

有機リン化合物の比重は 1.4 ml の比重ビンにより, また粘度はオストワルド粘度計によつて測定した。沸点は減圧蒸留して精製したときの値である。

トリアルキルホスフィンオキシドなどは吸湿性のためデシケーター中に保存した。

抽出操作および赤外線吸収スペクトルの測定法は第 1-2 節と同じである。希釈剤にはすべて四塩化炭素を用い, また抽出温度は 25 ± 0.1 °C で行つた。

ウランの定量は標準過マンガン酸カリウム溶液による滴定または過酸化水素を用いる比色法¹¹⁾によつて求めた。

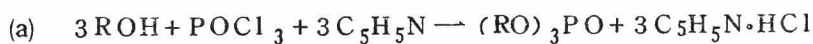
3-3 中性の有機リン化合物抽出剤の合成法とその性質

リン酸トリアルキル，ジアルキル水素ホスホナート，ジアルキルアルキルホスホナート，アルキルジアルキルホスフィナートおよびトリアルキルホスフィンオキシドの化学構造を表3-1に示す。これらの化合物はつぎのごとき方法によつて合成した。

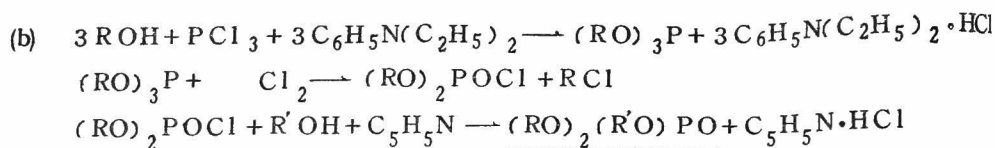
表 3-1 有機リン化合物の化学構造

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$
リン酸トリアルキル	ジアルキル水素 ホスホナート	ジアルキルアルキル ホスホナート
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	
アルキルジアルキル ホスフィナート	トリアルキル ホスフィンオキシド	

i) リン酸トリアルキル^{12,13)}



アルコール 1 部とピリジン 3.3 部をベンゼンで希釈し，10℃以下に冷却しつつはげしく攪拌して同じくベンゼンで希釈した塩化ホスホリルを滴下した。滴下後反応を完結するために 2 時間加熱し還流した。



この方法はリン酸ジブチル secブチルやリン酸ジ secブチルブチルのように二種のアルキル基を含むリン酸トリアルキルの合成に用いた。まず3部のアルコールと3.3部のジエチルアニリンを含む石油エーテル溶液を10°C以下に冷却し、同じく石油エーテルで希釈した塩化リン(Ⅲ)をはげしく攪拌しつつ滴下。滴下後反応を完結するため1時間加熱還流して亜リン酸トリアルキルを合成し、減圧蒸留して精製したのち塩素ガスを計算量通気してジアルキルホスホニルクロリドを合成。つぎにこのジアルキルホスホニルクロリド1部と他のアルキル基のアルコール1部およびピリジン1.1部をベンゼン中で2時間加熱還流して合成した。

ii) ジアルキル水素ホスホナート ¹⁴⁾



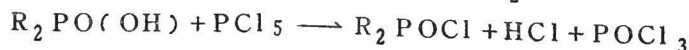
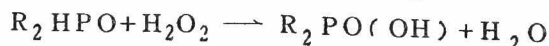
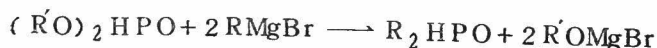
1部の塩化リン(Ⅲ)をヘキサンに希釈して加熱し還流させながら同じくヘキサンの希釈した3部のアルコールを滴下。滴下後さらに30分間加熱還流して反応を完結させた。

iii) ジアルキルアルキルホスホナート ¹⁵⁾



Arbuzov 反応を利用するもので亜リン酸トリアルキルとヨウ化アルキルをフラスコに入れ、3～5時間加熱還流した。

iv) アルキルジアルキルホスフィナート ¹⁶⁾



ジアルキル水素ホスホナートを大過剰のグリニヤール試薬に作用させて2

時間加熱還流したのち，少量の塩酸で酸性にした氷水中に注ぎ入れ，エーテル層を分離し，エーテルを蒸発させて，つぎに 85% リン酸とアンモニアを加えマグネシウム分を除去するとロ液にはジアルキルホスフィニートが得られる。これを 30% 過酸化水素で処理するとジアルキルホスフィニートは酸化されて橙黄色油状のジアルキルホスフィナートが分離する。これをエーテル中で再結晶して精製したのち塩化リン(V)によつて塩素化し，塩化水素の発生のやむまで加熱還流するとジアルキルホスフィニルクロリドとなる。このジアルキルホスフィニルクロリドは減圧蒸留して精製した。最後にベンゼン中でナトリウムアルコラートを作用させ，一昼夜放置してアルキルジアルキルホスフィナートを合成した。

V) トリアルキルホスフィンオキシド¹⁷⁾



理論量の大大過剰のグリニヤール試薬にエーテルで希釈した塩化ホスホリルを滴下させ，2 時間加熱還流して反応を完結させた。

これらの合成法の大部分は Kosolapoff¹²⁾ と Burger¹⁸⁾ の文献に要約されている。上記の合成法によつて合成した 10 種のリン酸トリアルキル，5 種のジアルキル水素ホスホナート，6 種のジアルキルアルキルホスホナート，3 種のアルキルジアルキルホスフィナートおよび 2 種のトリアルキルホスフィンオキシドの性質を表 3-2 に示す。トリアルキルホスフィンオキシドは室温で固体である。

第 6 章で示すように有機リン化合物の化学構造と硝酸または硝酸ウラニルの抽出の熱力学的値との間には密接な関係があり ΔH_{HNO_3} または ΔH_{U} と有機リン化合物のホスホリル基の伸縮振動数との間には直線関係が得られている。それで赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果を表 3-3 に示す。表 3-3 には四塩化炭素に溶解した 0.05 M-有機リン化合物のホスホリル基の伸縮振動数と，0.05 M-有機リン化合物-四塩化炭素を硝酸とふりまぜて硝酸を抽出させ，その有機相の測定値，および硝酸ウラニルを含む硝酸アルミニウム溶液とふりまぜて硝酸ウラニルを抽出させ，その有機相の測定値を示した。有機リン化合物の遊離の状態のホスホリル基や，硝酸または硝

表 3-2 有機リン化合物の性質

	沸点 °C (mm Hg)	比 重 (25 °C/4 °C)	粘 度 (c.p. 25 °C)
<u>リン酸トリアルキル</u>			
トリプロピル	126~128 (16)	1.008	2.27
トリイソプロピル	113~115 (23)	0.985	2.04
トリブチル	152~154 (10)	0.975	3.18
トリイソブチル	124~125 (3.0)	0.968	3.67
ジブチルsec ブチル	157~158 (20)	0.972	3.07
ジsec ブチルブチル	118~121 (0.4)	1.017	3.93
トリsec ブチル	100~101 (1.0)	0.975	3.20
トリアミル	189~191 (21)	0.952	3.78
トリイソアミル	134~135 (2.5)	0.949	4.64
トリオクチル	210~212 (0.18)	0.917	10.6
<u>ジアルキル水素ホスホナート</u>			
ジプロピル	91~94 (11)	1.013	1.63
ジイソプロピル	53~54 (3)	0.996	1.36
ジブチル	109~112 (10)	0.982	2.02
ジsec ブチル	86~88 (4)	0.968	1.60
ジアミル	135~138 (9)	0.963	2.71
<u>ジアルキルアルキルホスホナート</u>			
ジプロピルプロピル	120~123 (13)	0.985	2.19
ジイソプロピルイソプロピル	73~75 (7)	0.945	1.63
ジブチルブチル	143~145 (10)	0.945	3.58
ジイソブチルイソブチル	114~115 (11)	0.954	1.93
ジsec ブチルsec ブチル	99~10 (7)	0.954	1.95
ジアミルアミル	163~166 (9)	0.932	4.11
<u>アルキルジアルキルホスフィナート</u>			
イソプロピルジイソプロピル	60~62 (0.2)	0.935	2.65
ブチルジブチル	94~97 (0.25)	0.940	6.02
sec ブチルジsec ブチル	70~74 (0.28)	0.937	2.64
<u>トリアルキルホスフィンオキシド</u>			
トリブチル	124~131 (0.18)	—	—
トリイソブチル	93~95 (0.6)	—	—

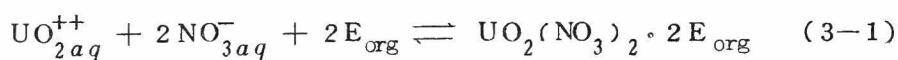
表 3-3 有機リン化合物のホスホリル基の伸縮振動数

	遊離の状態	HNO ₃ に結合した状態	UO ₂ (NO ₃) ₂ に結合した状態
<u>リン酸トリアルキル</u>			
トリプロピル	1268((1280) cm ⁻¹ 二重線	1210 cm ⁻¹	1187 cm ⁻¹
トリイソプロピル	1265 (1280) "	1205	1185
トリブチル	1280 (1265) "	1205	1184
トリイソブチル	1290 (1262) "	1220	1184
ジブチルsec ブチル	1262 (1282) "	1205	1184
ジsec ブチルブチル	1260	1205	1183
トリsec ブチル	1268	1210	1183
トリアミル	1270 (1283) 二重線	1220	1185
トリイソアミル	1290 (1270) "	1215	1187
トリオクチル	1270 (1290) "	1220	1185
<u>ジアルキル水素ホスホナート</u>			
ジプロピル	1260	1215	1185
ジイソプロピル	1256	1211	1184
ジブチル	1260	1207	1185
ジsec ブチル	1259	1216	1187
ジアミル	1260	1216	1185
<u>ジアルキルアルキルホスホナート</u>			
ジプロピルプロピル	1265 (1258) 二重線	1177	1165
ジイソプロピルイソプロピル	1258	1190	1167
ジブチルブチル	1248	1170	1163
ジイソブチルイソブチル	1268	1190	1163
ジsec ブチルsec ブチル	1256	1185	1163
ジアミルアミル	1264 (1248) 二重線	1165	1192
<u>アルキルジアルキルホスフィンート</u>			
イソプロピルジイソプロピル	1205	—	—
ブチルジブチル	1188	1145	1137
sec ブチルジsec ブチル	1200	1138	1133
<u>トリアルキルホスフィンオキシド</u>			
トリブチル	1165	1096	1115

酸ウラニルと結合した状態のホスホリル基の伸縮振動数はホスホリル基の酸素の電子密度が高くなるにつれて小さくなる。特にトリアルキルホスフィンオキシドの値は小さい。また同じ化学構造であれば炭素数や側鎖の有無によつてほとんど変化しない。

3-4 硝酸ウラニルの抽出

有機リン化合物による硝酸ウラニルの抽出反応は TBP と同じとすれば一般に



で示すことができる。有機相中の有機リン化合物および有機リン化合物と硝酸ウラニルとの錯化合物の活量係数は明らかでないが、四塩化炭素中の TBP と同様に 0.73 M 以下では一応 1 とみなすことができるから平衡定数 K_U は

$$K_U = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{E}]_{\text{org}}}{r_U [\text{UO}_2^{++}] a_{\text{NO}_3}^2 [\text{E}]_{\text{org}}^2} \quad (3-2)$$

硝酸ウラニルの分配係数 K_{dU} を用いれば

$$K_U = \frac{K_{dU}/r_U}{a_{\text{NO}_3}^2 [\text{E}]_{\text{org}}^2} \quad (3-3)$$

で示すことができる。ここで a_{NO_3} および r_U は硝酸溶液中の硝酸イオンの活量およびウラニルイオンの活量係数¹⁹⁾である。0.73 M-有機リン化合物によつて硝酸ウラニルを抽出した場合の K_U の値を (3-3) 式によつて求め、水相のイオン強度を 0 に補外したときの値を計算すると表 3-4 のごとくになる。この K_U の値は有機相の有機リン化合物の濃度をも 0 に補外した熱力学的値ではないが、一応その有機リン化合物の硝酸ウラニルに対する抽出能の大きさを示すものと考えることができる。

表 3-4 K_U のイオン強度 0 への補外値

	K_U		K_U
<u>リン酸トリアルキル</u>		<u>ジアルキルアルキルホスホナート</u>	
トリプロピル	14	ジプロピルプロピル	1.8×10^3
トリイソプロピル	60	ジブチルブチル	3.2×10^3
トリブチル	19	ジアミルアミル	5.6×10^3
トリイソブチル	34		
ジブチルsec ブチル	44	<u>アルキルジアルキルホスフィナート</u>	
ジsec ブチルブチル	74	ブチルジブチル	3.4×10^4
トリsec ブチル	100		
トリアミル	26	<u>トリアルキルホスフィンオキシド</u>	
トリイソアミル	28	トリブチル	2.5×10^5
トリオクチル	47		
<u>ジアルキル水素ホスホナート</u>			
ジプロピル	6.3		
ジイソプロピル	14		
ジブチル	16		
ジsec ブチル	24		
ジアミル	23		

i) リン酸トリアルキルによる抽出

図 3-1, 3-2 および 3-3 は 10 種類のリン酸トリアルキルによる硝酸ウラニルの抽出の水相の硝酸濃度の影響を示したものである。図 3-1 においては n アルキル基をもつたリン酸トリ n アルキルによつて硝酸ウラニルを抽出した場合の n アルキル基の長さの影響を示したもので, n アルキル基が長くなるほど K_{dU}/r_U の値はわずかずつ大きくなり, 抽出実験を行つたもののなかではリン酸トリオクチルがもつとも硝酸ウラニルを抽出することができた。しかし水相の硝酸濃度が高くなると抽出能の大きいものの抽出能は急激に低下する傾向がある。

また炭素数の等しいアルキル基をもつたリン酸トリアルキルをくらべるとイソアルキルエステルの方が n アルキルよりウランをよく抽出することができ。それらのリン酸トリイソアルキルによつて抽出した場合のイソアルキル基の長さの影響を図 3-2 に示す。 n アルキル基の場合と同じくイソアル

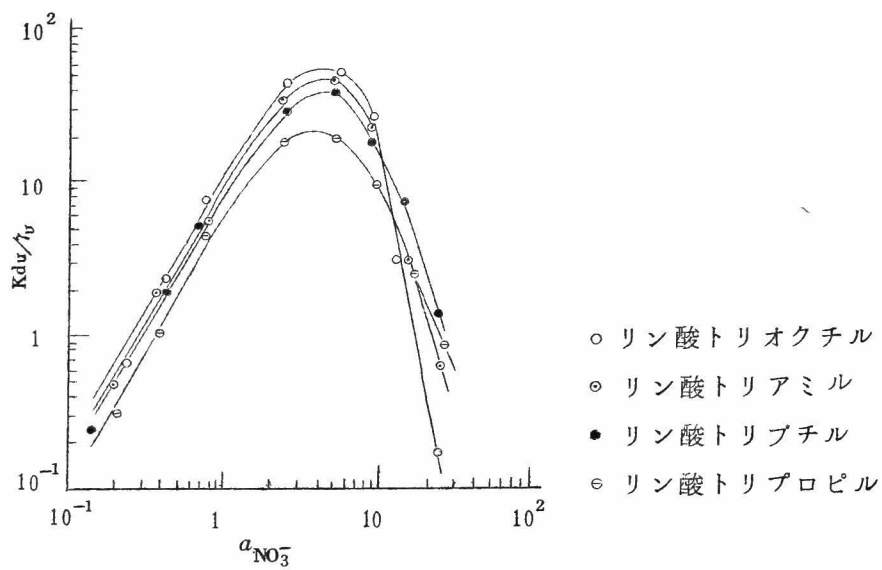


図 3-1 0.73 M-リン酸トリ *n* アルキルによる抽出

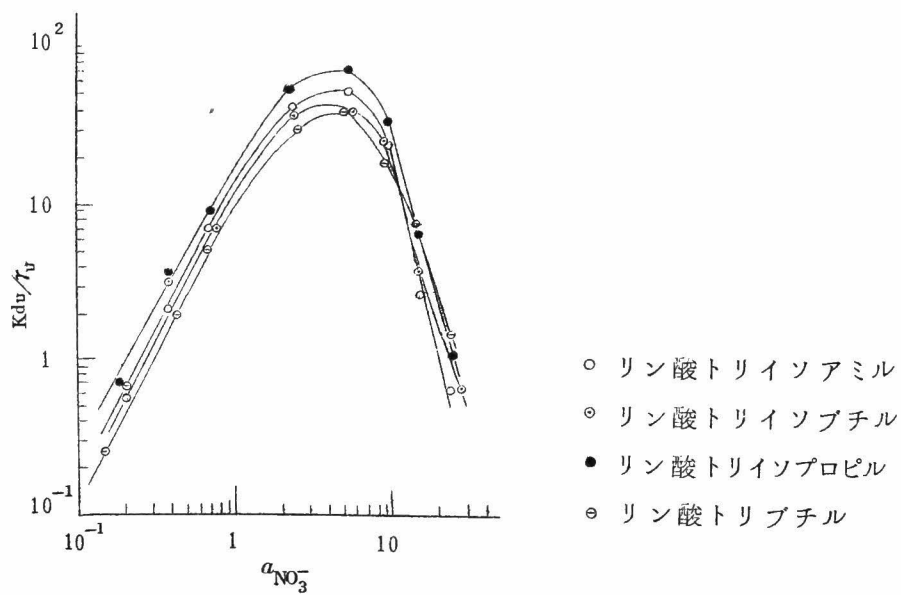


図 3-2 0.73 M-リン酸トリエソアルキルによる抽出

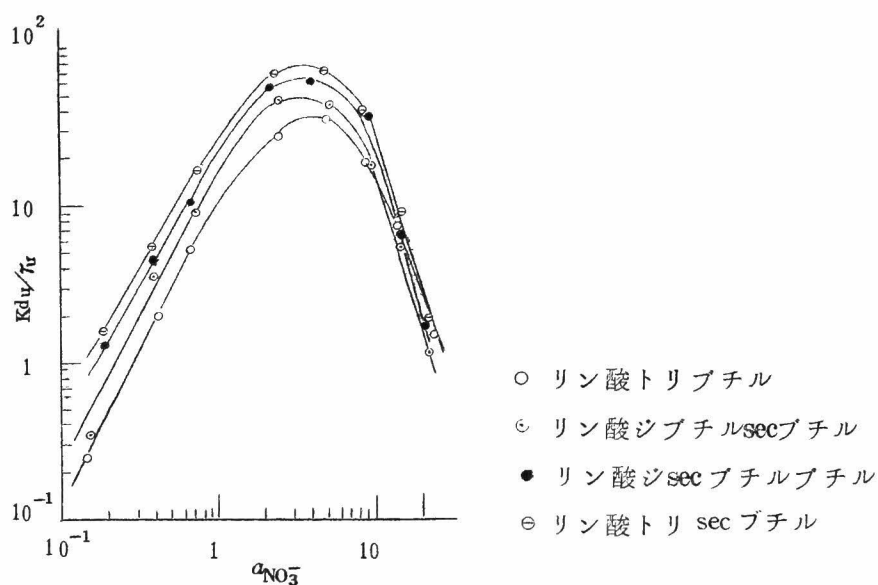


図 3-3 リン酸トリブチルの n ブチル基を sec ブチル基
で順次置換した場合の影響

キル基においても炭素数が多くなるほどよくウランを抽出することができる。しかしリン酸トリアルキルは例外的で相当するリン酸トリプロピルよりはるかに抽出能が高く、またイソブチル基やイソアミル基をもつたものよりも高い。これはイソプロピル基は α 位の炭素に側鎖があるためと考えられる。

このようにリン酸トリアルキルにおいてはアルキル基が長くなるほど、また側鎖が存在するほど抽出能が高くなることがわかったが、特にイソプロピル基のように α 位の炭素に側鎖がある場合に有効であることがわかった。それでつぎにリン酸トリブチルの n ブチル基を順次 sec ブチル基で置換した場合の効果を比較した。図 3-3 はその結果である。抽出能はリン酸トリブチル < リン酸ジブチル sec ブチル < リン酸ジ sec ブチルブチル < リン酸トリ sec ブチルの順に高くなる。

これらの抽出能の差はリン酸トリアルキルの有機電子論によつて一応定性的に説明することができる。すなわちリン酸トリアルキルのホスホリル基の極限構造式は $\equiv P=O$ 、 $\equiv P \rightarrow O$ および $\equiv P^+-O^-$ であり、ホスホリル基の

酸素の電子密度の高い方が硝酸ウラニルと安定な錯化合物を作りやすいと考えられる。アルキル基は電子供給性であり，アルキル基が長くなるほど電子供給性が大きく，長いアルキル基をもつたリン酸トリアルキルのホスホリル基の酸素はより高い電子密度をもつことになる。それ故アルキル基による立体障害を無視すれば長いアルキル基をもつたリン酸トリアルキルほど硝酸ウラニルに対する抽出能が高いことになる。また側鎖を有するアルキル基，特に α 位の炭素に側鎖のあるアルキル基は n アルキル基より電子供給性が大きく，かかる側鎖を有するアルキル基をもつたリン酸トリアルキルが n アルキル基のものより，抽出能の高いことをよく説明することができる。

有機電子論によれば tert アルキルがアルキル基のなかでは一番電子供給性が高いから 3 個の tert アルキル基をもつたリン酸トリアルキルはもつとも抽出能が高いと予想される。したがって著者は第 3—3 節 i) (a) の方法によつてリン酸トリ tert ブチルの合成を試みたが成功しなかつた。

ii) ブチル基をもつた一連の有機リン化合物による抽出

図 3—4 はトリブチルホスフィンオキシド，ブチルジブチルホスフィンエーテル，ジブチルブチルホスホナート，リン酸トリブチルおよびジブチル水素ホスホナートなどブチル基をもつた一連の有機リン化合物によつて硝酸ウラニルを抽出した場合の水相の硝酸濃度の影響を示したものである。

リン酸トリアルキルのアルキル基の電子供給性は一部—O—結合によつて遮へいされるのでアルキル基が直接リン原子と結合している化合物，すなわち，ジアルキルアルキルホスホナート，アルキルジアルキルホスフィンエーテルおよびトリアルキルホスフィンオキシドでは相当するリン酸トリアルキルよりすぐれた抽出剤となることが予想される。なかでもトリアルキルホスフィンオキシドは 3 個のアルキル基がすべてリン原子と結合しており，これら一連の有機リン化合物のなかでもつともすぐれた抽出剤となる。

一方リン酸トリアルキルの 1 個のアルコキシ基が水素に置換するとそれだけ電子供給性が減少するのでジアルキル水素ホスホナートはリン酸トリアルキルより抽出能が劣るものと考えられる。

一連の有機リン化合物の抽出能は図 3—4 に示すようにつぎの順序で高く

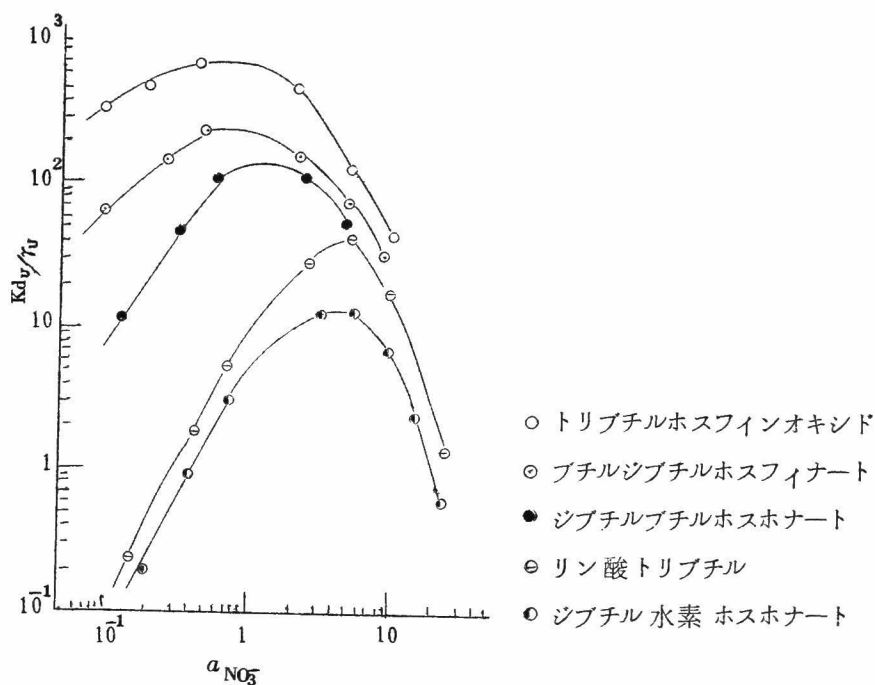


図 3-4 ブチル基をもつた一連の 0.7 3 M-有機リン化合物による抽出

なりこれは有機電子論による推測と一致する。ジブチル水素ホスホナート < リン酸トリブチル < ジブチルブチルホスホナート < ブチルジブチルホスフィナート < トリブチルホスフィンオキシド

iii) ジアルキル水素ホスホナートおよびジアルキルアルキルホスホナートによる抽出

ジ n アルキル水素ホスホナートとジ n アルキル n アルキルホスホナートによつて硝酸ウラニルを抽出した場合の n アルキル基の長さの影響はリン酸トリ n アルキルで検討した場合と同様に n アルキル基が長くなればなるほど抽出能は高くなる。それらの結果は図 3-5 および図 3-7 に示す。

α 位の炭素に側鎖のあるアルキル基をもつたジアルキル水素ホスホナートによる抽出でも図 3-6 に示すようにリン酸トリアルキルの場合と同様に相当する n アルキル基のものより抽出能は非常に高くなる。

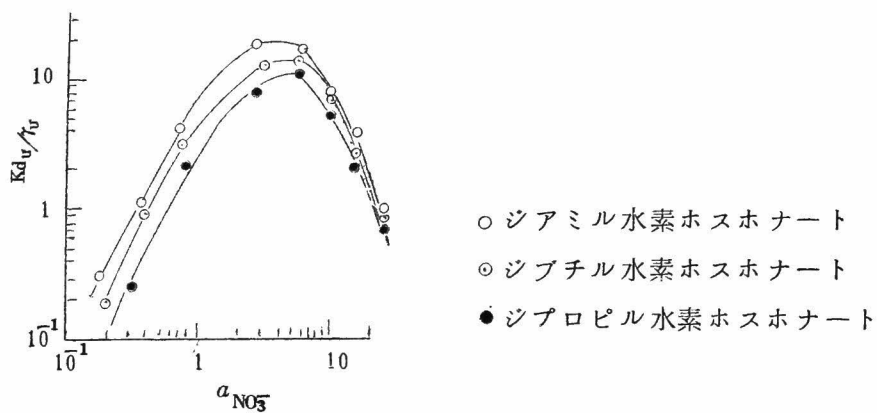


図 3-5 0.73 M-ジ *n* アルキル水素ホスホナート
 による抽出

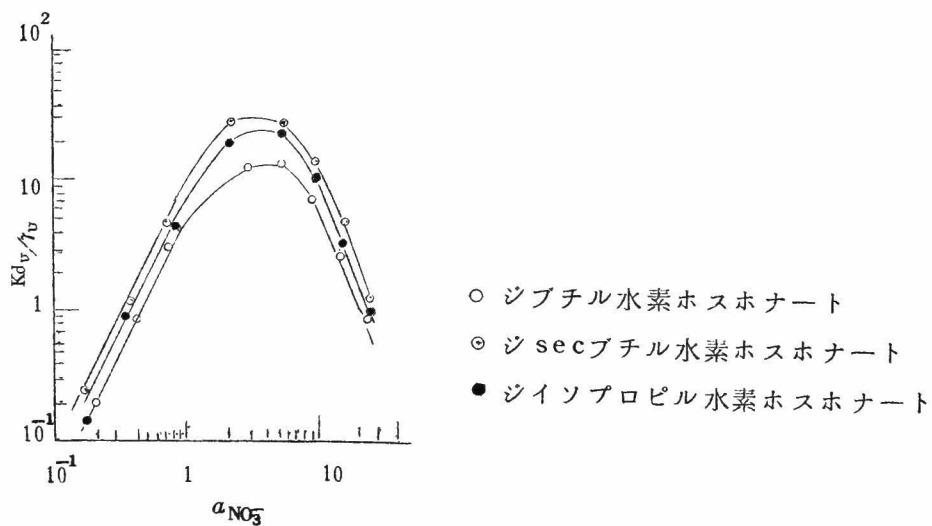


図 3-6 α 炭素に側鎖を有するアルキル基をもつた
 0.73 M-ジアルキル水素ホスホナート
 による抽出

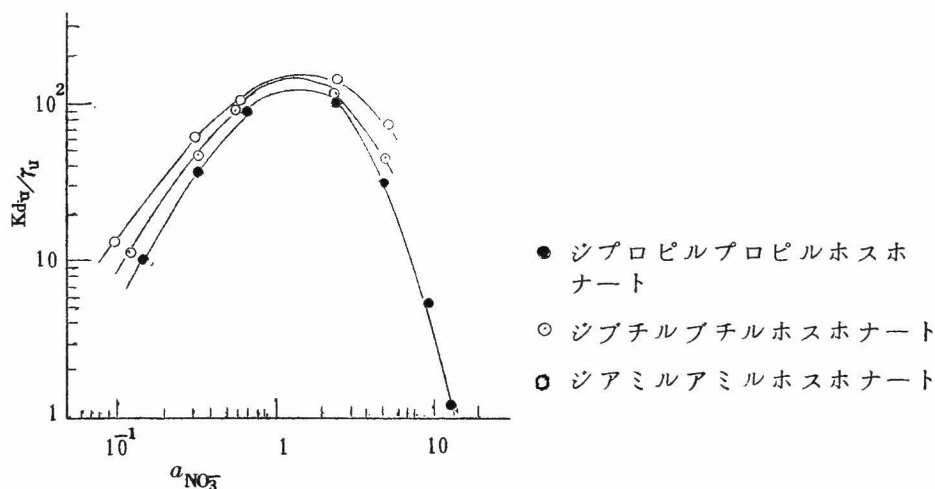


図 3-7 0.73 M ジ n アルキル n アルキルホスホナートによる抽出

Ⅳ) アルキルジアルキルホスフィナートおよびトリアルキルホスフィンオキシドによる抽出

図 3-8 は α 炭素に側鎖のあるアルキル基をもつたアルキルジアルキルホスフィナートによつて抽出した場合の影響を示したものであるが, \sec ブチルジ \sec ブチルホスフィナートやイソプロピルジイソプロピルホスフィナートはブチルジブチルホスフィナートより抽出能が劣る。同様に図 3-9 はトリアルキルホスフィンオキシドによる抽出の場合で, トリイソブチルホスフィンオキシドはトリブチルホスフィンオキシドより抽出能が低い。これらのことはリン酸トリアルキルやジアルキル水素ホスホナートではアルキル基はすべて $-O-$ 結合を経てリン原子に結合しているので, ホスホリル基の酸素に硝酸ウラニルが結合しても側鎖を有するアルキル基の立体的影響は少ないが, アルキルジアルキルホスフィナートやトリアルキルホスフィンオキシドではアルキル基の 2 個ないし 3 個が直接リン原子に結合しているので, これらの影響が大きいと考えられる。

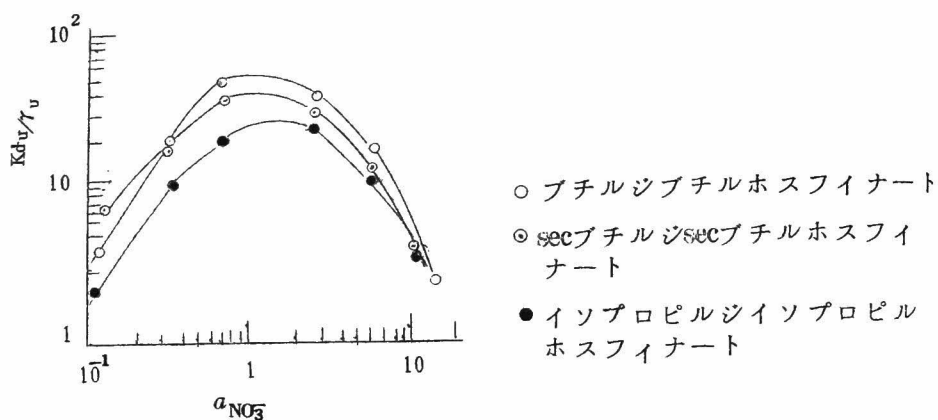


図 3-8 α 炭素に側鎖のあるアルキル基をもつた
 0.15 M-アルキルジアルキルホスフィ
 ナートによる抽出

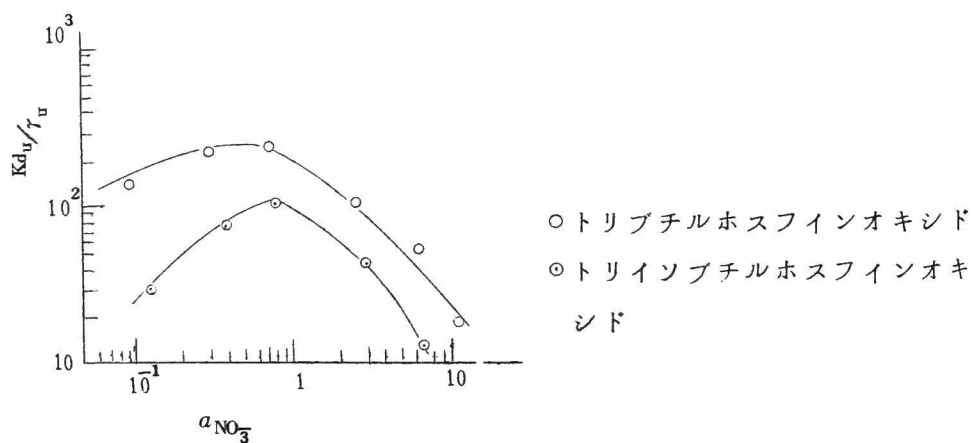


図 3-9 0.15 M-トリnブチルホスフィンオキシド
 およびトリイソブチルホスフィンオキシド
 による抽出

3-5 結 言

本章ではまず硝酸ウラニルに対して抽出能を有するホスホリル基をもつた中性の有機リン化合物：10種のリン酸トリアルキル，5種のジアルキル水素ホスホナート，6種のジアルキルアルキルホスホナート，3種のアルキルジアルキルホスフィナートおよび2種のトリアルキルホスフィンオキシドなどの合成法とその性質を述べ，ホスホリル基の伸縮振動数や抽出平衡定数などを求めた。

つぎにこれらの有機リン化合物によつて硝酸ウラニルを硝酸水溶液から抽出して，その抽出能の差を比較検討し，つぎのことを明らかにした。

リン酸トリアルキル，ジアルキル水素ホスホナートおよびジアルキルアルキルホスホナートでは

1. アルキル基が長い方が抽出能が高い。
2. イソアルキル基をもつたものは相当する n アルキル基のものよりも抽出能が高い。
3. リン酸トリアルキル，ジアルキル水素ホスホナートでは， α 位の炭素に側鎖を有するアルキル基をもつたものは相当する n アルキル基やイソアルキル基のものよりはるかに抽出能が高い。
4. アルキルジアルキルホスフィナートとトリアルキルホスフィンオキシドでは，アルキル基に側鎖が存在すると n アルキル基のものより抽出能が劣る。
5. ブチル基をもつた一連の有機リン化合物では，ジブチル水素ホスホナート<リン酸トリブチル<ジブチルブチルホスホナート<ブチルジブチルホスフィナート<トリブチルホスフィンオキシドの順に抽出能が高くなる。
6. 上記のことはすべて有機リン化合物の有機電子論によつて定性的に説明することができる。

文 献

- 1) M. Asano, T. Nishi : Technical Reports of the Engineering Research Institute, Kyoto Univ. Vol.13, No.7 (1963)
- 2) Proceedings of the International Conference of the Peaceful Uses of Atomic Energy Vol. 7,8,9 (1956)
Vol. 4,17 (1958)
- 3) Progress in Nuclear Energy Vol. III (1956), Pergamon Press, New York, London
- 4) C.A. Blake Jr. : Peaceful Uses of Atomic Energy Vol. 28 p.289 (1958)
- 5) T.H. Siddall III : J. Am. Chem. Soc. 81 4176 (1959)
- 6) T.H. Siddall III : Ind. Eng. Chem. 51 41 (1959)
- 7) T.H. Siddall III : J. Inorg. Nucl. Chem. 13 151 (1960)
- 8) L.L. Burger : J. Phys. Chem. 62 590 (1958)
- 9) T.V. Healy, J. Kennedy : J. Inorg. Nucl. Chem. 10 128 (1959)
- 10) S. Nomura, R. Hara : Anal. Chim. Acta. 25 212 (1961)
- 11) C.J. Rodden : Analytical Chemistry of the Manhattan Projects p.83 (1950), McGraw-Hill Book Co., New York, London
- 12) G.M. Kosolapoff : Organophosphorus Compounds p.224 (1950), John Wiley & Sons, Inc., New York, London
- 13) Organic Syntheses Vol. 16 p 9 (1936), John Wiley & Sons, Inc., New York, London
- 14) Inorg. Syntheses Vol. 4 p 58 (1953), McGraw-Hill Book Co., New York, London
- 15) G.M. Kosolapoff : 12) p.121
- 16) G.M. Kosolapoff, R.M. Walser : J. Am. Chem. Soc. 73

4101 (1951)

- 17) G.M. Kosolapoff : J. Am. Chem. Soc. 64 2982 (1942)
- 18) L.L. Burger, R.M. Wagner : Ind. Eng. Chem.
Data Series 3 311 (1958)
- 19) Y. Marcus : J. Phys. Chem. 65 1647 (1961)

第 4 章 リン酸トリブチルによる硝酸の抽出平衡¹⁾

4-1 緒 言

リン酸トリブチル (TBP) による硝酸の抽出反応式は第 1-3 節で述べた方法によつて解析することができる。すなわち, 有機相中の TBP 濃度を一定にした場合の硝酸の分配係数と水相の硝酸活量との関係 (図 4-1) を求め, また水相の硝酸濃度を一定にした場合の硝酸の分配係数と有機相中の TBP 濃度との関係 (図 4-2) を調べて, 硝酸の TBP による抽出反応式を知ることができる。

図 4-1 から水相の $a_{\text{NO}_3^-}$ の小さい範囲では勾配は表 4-1 のごとく約 1 であり, また図 4-2 から有機相中の TBP 濃度の低い範囲では勾配は同様に約 1 (表 4-2 の勾配 I) であることから, TBP による硝酸の抽出反応式は (1-9) 式と同様に

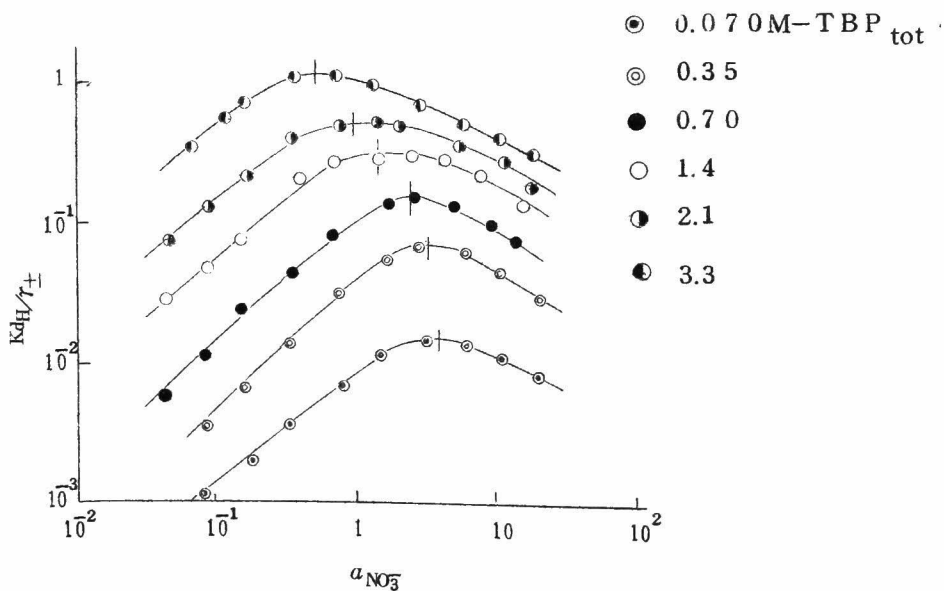
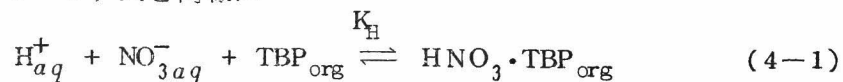


図 4-1 硝酸濃度の影響

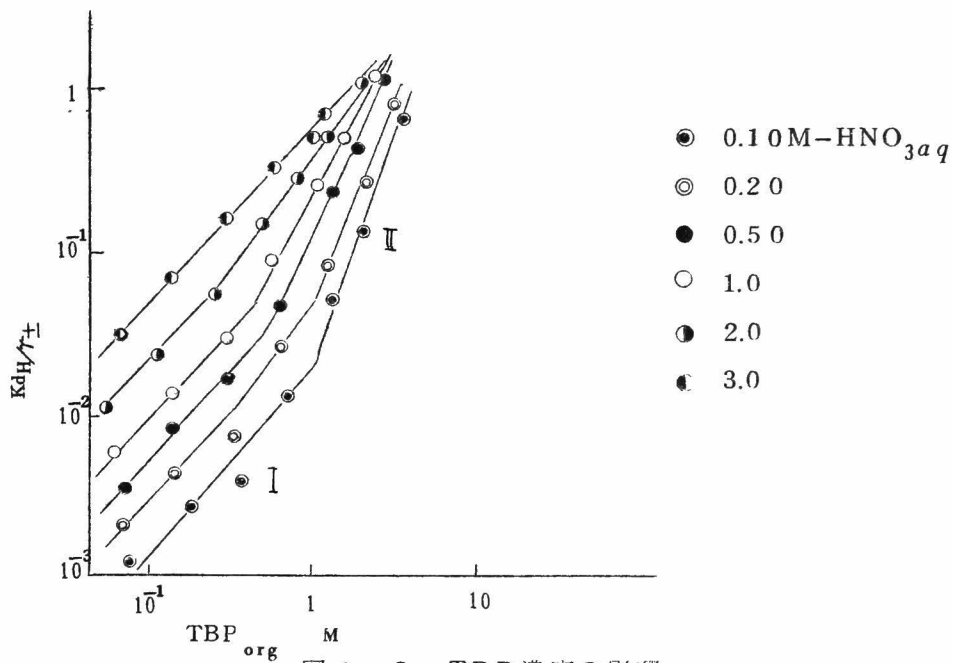


図 4-2 TBP 濃度の影響

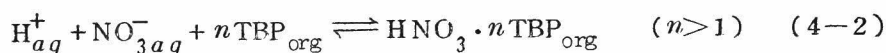
表 4-1 図 4-1 の $a_{NO_3^-}$ の低いところの勾配

有機相の TBP 濃度	勾 配
0.070 M	0.90
0.35	0.98
0.70	0.96
1.4	0.97
2.1	1.0
3.3	0.83

表 4-2 図 4-2 の勾配

水相の硝酸濃度	勾配 I	勾配 II
0.10 M	1.0	3.0
0.20	1.0	2.7
0.50	1.0	2.3
1.0	1.1	2.1
2.0	1.2	1.3
3.0	1.1	1.1

で示すことができる。しかし図 4-1 において $a_{\text{NO}_3^-}$ がある値に達すると分配係数が最大値に達し、それ以上 $a_{\text{NO}_3^-}$ が増加するとかえって分配係数が低下することが判明した。また図 4-2 に示したように水相の硝酸濃度が低く、有機相の TBP 濃度が高いところでは勾配は 1 以上（表 4-2 の勾配 II）になり、有機相中で硝酸が $\text{HNO}_3 \cdot n\text{TBP}_{\text{org}}$ として存在し、抽出反応式は一見



であらわされるようにみえる。これらの現象に対して著者は有機相での硝酸の飽和を考慮に入れ、また TBP および TBP と硝酸との錯化合物の活量係数を考慮することにより TBP による硝酸の抽出平衡式を求め、抽出様式を解明することを試みた。さらに抽出平衡定数も求めたが熱力学的に求めた値とよい一致を示したので本章ではそれらの結果について述べる。

なお、その他のホスホリル基をもつた中性の有機リン化合物による硝酸の抽出についても簡単に述べる。

4-2 実験方法

TBP の希釈剤には四塩化炭素を用い、すべての抽出操作は $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ の恒温槽中で行つた。その他の実験方法は第 1-2 節と同じである。

4-3 リン酸トリブチルによる硝酸の抽出平衡

記号はつぎのごとくである。

[] : モル濃度

() : 活 量

$r_{i\pm}$: 水相中の解離した硝酸イオンの平均活量係数

r_{\pm} : 水相中の硝酸の平均活量係数

r : 水相中の未解離の硝酸の活量係数

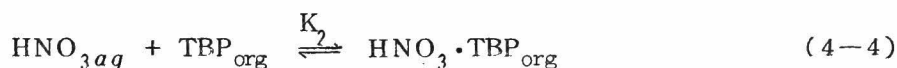
α : 水相中の硝酸の解離度

C_{H} : 水相中の硝酸の全量

y_{S} : 有機相中の TBP の活量係数

y_N : 有機相中の硝酸と TBP との錯化合物の活量係数

TBP による硝酸の抽出では硝酸イオン濃度および TBP 濃度の抽出反応次数が 1 であるとすれば



で示すことができ，その平衡定数 K_1 ， K_2 は

$$K_1 = \frac{(HNO_3)_{aq}}{(H^+)_{aq}(NO_3^-)_{aq}} = \frac{r(1-\alpha)}{C_H(r_{i\pm}\alpha)^2} \quad (4-5)$$

$$K_2 = \frac{(HNO_3 \cdot TBP)_{org}}{(HNO_3)_{aq}(TBP)_{org}} = \frac{y_N [HNO_3 \cdot TBP]_{org}}{y_s r C_H (1-\alpha) [TBP]_{org}} \quad (4-6)$$

となる。

また，硝酸の分配係数 Kd_H は

$$Kd_H = \frac{[HNO_3 \cdot TBP]_{org}}{[H^+]_{aq} + [HNO_3]_{aq}} = \frac{[HNO_3 \cdot TBP]_{org}}{C_H} \quad (4-7)$$

有機相中の全 TBP 濃度 $[TBP]_{tot}$ は

$$[TBP]_{tot} = [TBP]_{org} + [HNO_3 \cdot TBP]_{org} \quad (4-8)$$

であるから，(4-5)，(4-6)，(4-7) および (4-8) 式から

$$Kd_H / r_{i\pm} \alpha = \frac{K_1 K_2 r_{i\pm} \alpha C_H [TBP]_{tot}}{\left\{ \frac{y_N}{y_s} + K_1 K_2 (r_{i\pm} \alpha C_H)^2 \right\}} \quad (4-9)$$

を得る。しかるに

$$r_{i\pm} \alpha = r_{\pm}^2$$

$$r_{i\pm} \alpha C_H = a_{NO_3^-}$$

なる関係から (4-9) 式を書きなおすと

$$Kd_H/r_{\pm} = \frac{K_1 K_2 a_{NO_3} [TBP]_{tot}}{\left\{ \frac{y_N}{y_S} + K_1 K_2 a_{NO_3}^2 \right\}} \quad (4-10)$$

が得られる。すなわち，(4-10) 式は有機相中での硝酸の飽和を考慮に入れ，活量係数 y_N および y_S を用いた TBP による硝酸の抽出平衡式である。

4-4 結果および考察

(4-10) 式を a_{NO_3} で微分すると

$$\frac{\partial (Kd_H/r_{\pm})}{\partial a_{NO_3}} = \frac{-K_1 K_2 [TBP]_{tot} \left\{ K_1 K_2 a_{NO_3}^2 + \frac{\partial (y_N/y_S)}{\partial a_{NO_3}} a_{NO_3} - \frac{y_N}{y_S} \right\}}{\left\{ \frac{y_N}{y_S} + K_1 K_2 a_{NO_3}^2 \right\}^2} \quad (4-11)$$

となる。 $\partial (Kd_H/r_{\pm}) / \partial a_{NO_3} = 0$ の場合，すなわち，図 4-1 の Kd_H/r_{\pm} の値が最大となるときの条件は

$$K_1 K_2 a_{NO_3}^2 + \frac{d(y_N/y_S)}{d a_{NO_3}} a_{NO_3} - \frac{y_N}{y_S} = 0 \quad (4-12)$$

(4-12) 式を解くと

$$\frac{y_N}{y_S} = K_1 K_2 a_{NO_3} \{ c - a_{NO_3} \} \quad (4-13)$$

c は積分定数

となる。

図 4-1 の Kd_H/r_{\pm} が極大となるときの値を $(Kd_H/r_{\pm})_{max}$ とおけば，(4-10) 式から

$$c = \frac{[TBP]_{tot}}{(Kd_H/r_{\pm})_{max}} \quad (4-14)$$

したがって (4-13) 式は

$$\frac{y_N}{y_S} = K_1 K_2 a_{\text{NO}_3^-} \left\{ \frac{[\text{TBP}]_{\text{tot}}}{(\text{Kd}_H/r_{\pm})_{\text{max}}} - a_{\text{NO}_3^-} \right\} \quad (4-15)$$

となる。(4-15) 式は Kd_H/r_{\pm} が最大となるときの硝酸イオン活量 $a_{\text{NO}_3^- \text{ max}}$ においても成立するから (4-15) 式を書きなおして

$$K_2 = \frac{\frac{y'_N}{y'_S}}{K_1 a_{\text{NO}_3^- \text{ max}} \left\{ \frac{[\text{TBP}]_{\text{tot}}}{(\text{Kd}_H/r_{\pm})_{\text{max}}} - a_{\text{NO}_3^- \text{ max}} \right\}} \quad (4-16)$$

ただし, y'_N と y'_S は与えられた $[\text{TBP}]_{\text{tot}}$ で $a_{\text{NO}_3^- \text{ max}}$ のときの y_N と y_S の値である。

いまかりに y'_N および y'_S の値を 1 とおけば

$$K_2 = \frac{1}{K_1 a_{\text{NO}_3^- \text{ max}} \left\{ \frac{[\text{TBP}]_{\text{tot}}}{(\text{Kd}_H/r_{\pm})_{\text{max}}} - a_{\text{NO}_3^- \text{ max}} \right\}} \quad (4-17)$$

となる。 $a_{\text{NO}_3^- \text{ max}}$ と $(\text{Kd}_H/r_{\pm})_{\text{max}}$ の値は図 4-1 から求めることができ, また $K_1 = 0.0417^{3)}$ を用いて (4-17) 式により有機相中の各 $[\text{TBP}]_{\text{tot}}$ 濃度について K_2 を計算すると表 4-3 のようになる。

$a_{\text{NO}_3^- \text{ max}}$ の値は有機相の $[\text{TBP}]_{\text{tot}}$ 濃度によつて異なり, $[\text{TBP}]_{\text{tot}}$ が薄くなるにつれて $a_{\text{NO}_3^- \text{ max}}$ の値は大きくなる。したがつていま $[\text{TBP}]_{\text{tot}}$ を 0 に補外した場合の K_2 の値を求めると図 4-3 から $K_2 = 4.6$ が得られる。

表 4-3 (4-17) 式による K_2 の計算値

$[\text{TBP}]_{\text{tot}}$	$a_{\text{NO}_3^- \text{ max}}$	$(\text{Kd}_H/r_{\pm})_{\text{max}}$	K_2
0.070M	3.7	0.014	4.6
0.35	3.4	0.071	4.7
0.70	2.4	0.16	5.0
1.4	1.5	0.33	5.9
2.1	0.95	0.57	9.2
3.3	0.60	1.2	19.

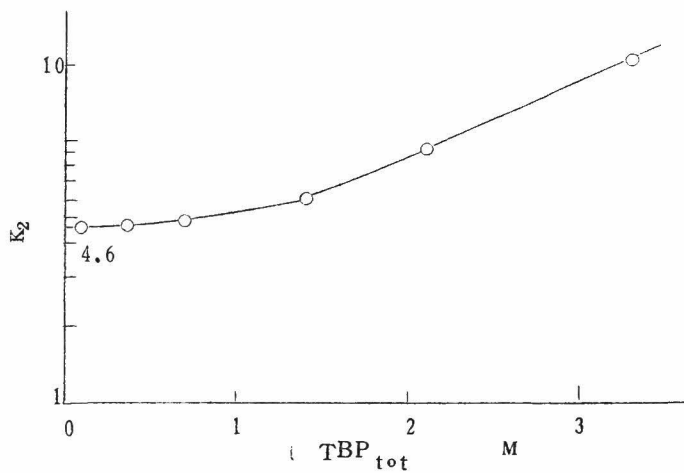


図 4-3 K_2 の $[TBP]_{tot} \rightarrow 0$ への補外値

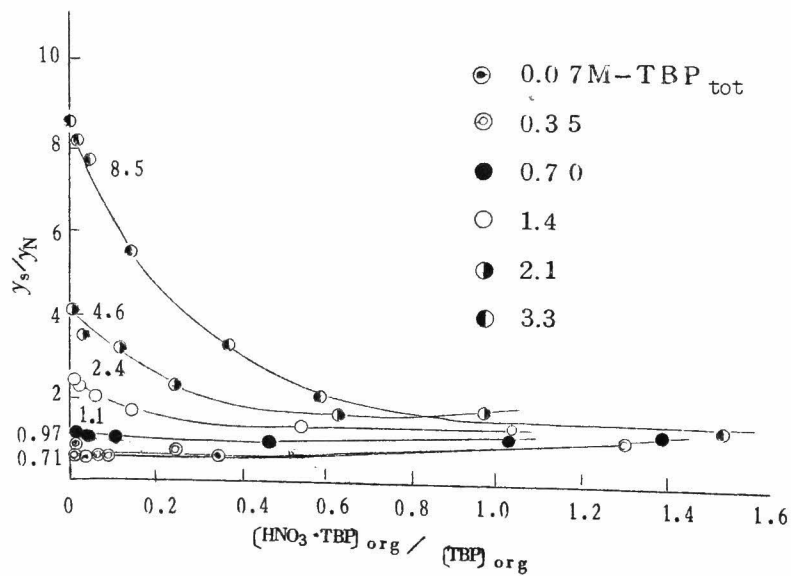


図 4-4 (4-19) 式による y_S/y_N の計算値

$[TBP]_{tot} \rightarrow 0$ においては y'_S および y'_N はそれぞれ 1 とみなされるから,

$K_2 = 4.6$ は熱力学的値である。この値は第 6 章において

$$K_H = K_1 K_2 = \frac{K_{dH}/r_{\pm}}{a_{\text{NO}_3^-} [\text{TBP}]_{\text{org}}} \quad (4-18)$$

から水相のイオン強度を 0 に補外し，有機相中の $[\text{TBP}]_{\text{org}}$ を 0 に補外して得た値 * $K_2 = 4.8$ ($K_1 K_2 = 0.20$) とよく一致する。

このようにして K_2 を求めることができたから (4-10) 式を変形し

$$\frac{y_s}{y_N} = \frac{K_{dH}/r_{\pm}}{K_1 K_2 a_{\text{NO}_3^-} \{ [\text{TBP}]_{\text{tot}} - a_{\text{NO}_3^-} K_{dH}/r_{\pm} \}} \quad (4-19)$$

(4-19) 式から y_s/y_N の値を求めることができる。各 $[\text{TBP}]_{\text{tot}}$ 濃度について y_s/y_N を計算すると図 4-4 のようになる。

y_s は y_N が 1 である条件すなわち各 $[\text{TBP}]_{\text{tot}}$ 濃度について図 4-4 の $[\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ の値を 0 に補外したときの y_s/y_N の値から求めることができる。このようにして得た y_s の値を $[\text{TBP}]_{\text{org}}$ 濃度に対して図示すると図 4-5 が得られる。

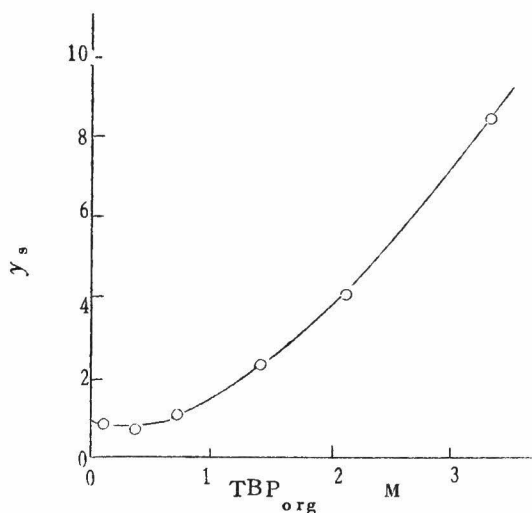


図 4-5 y_s の 値

* (4-10) 式で $[\text{TBP}]_{\text{tot}}$ および $a_{\text{NO}_3^-}$ の小さいところでは $[\text{TBP}]_{\text{tot}} = [\text{TBP}]_{\text{org}}$ であり，また分母は 1 と考えられるから (4-10) 式は (4-18) 式と等しくなる。

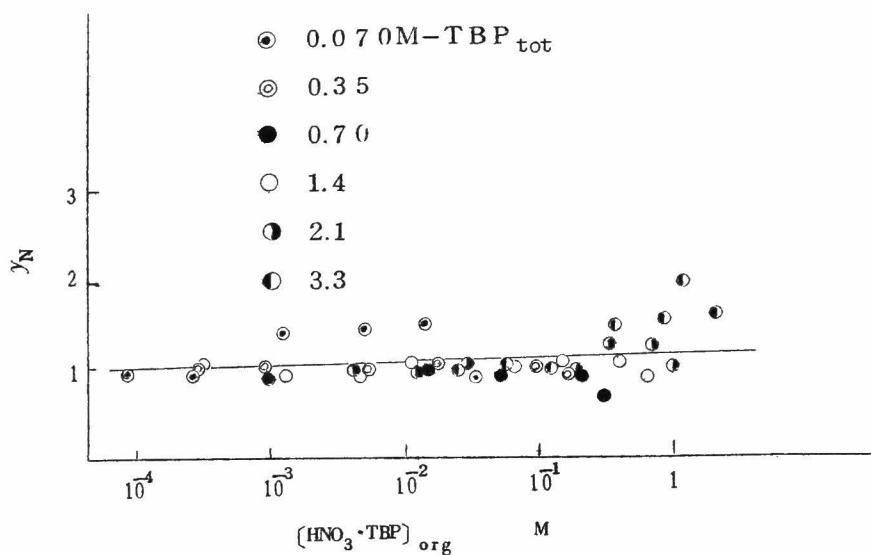


図 4-6 y_N の 値

また y_S/y_N と y_S から y_N を計算すると $[\text{HNO}_3\text{-TBP}]_{\text{org}}$ 濃度に関係なく y_N は 1 の近くに分散する (図 4-6)。最小二乗法によつて数値を整理すると

$$y_N = 0.0478 \log [\text{HNO}_3\text{-TBP}]_{\text{org}} + 1.179$$

なる関係が得られる*。

硝酸の熱力学的分配係数としては有機相および水相の硝酸濃度には活量を用いるべきであり (4-7) 式のかわりに

$$y_N K_{\text{dH}} / \gamma_{\pm} = \frac{y_N [\text{HNO}_3\text{-TBP}]_{\text{org}}}{a_{\text{H}}} \quad (4-20)$$

を取らなければならない。図 4-2 では勾配が二段に分かれるが $y_N K_{\text{dH}} / \gamma_{\pm}$

* 実験を行つた $[\text{HNO}_3\text{-TBP}]_{\text{org}}$ の濃度範囲では y_N と $[\text{HNO}_3\text{-TBP}]_{\text{org}}$ とが近似的に $y_N = a \log [\text{HNO}_3\text{-TBP}]_{\text{org}} + b$ なる関係が成立するとして求めた。

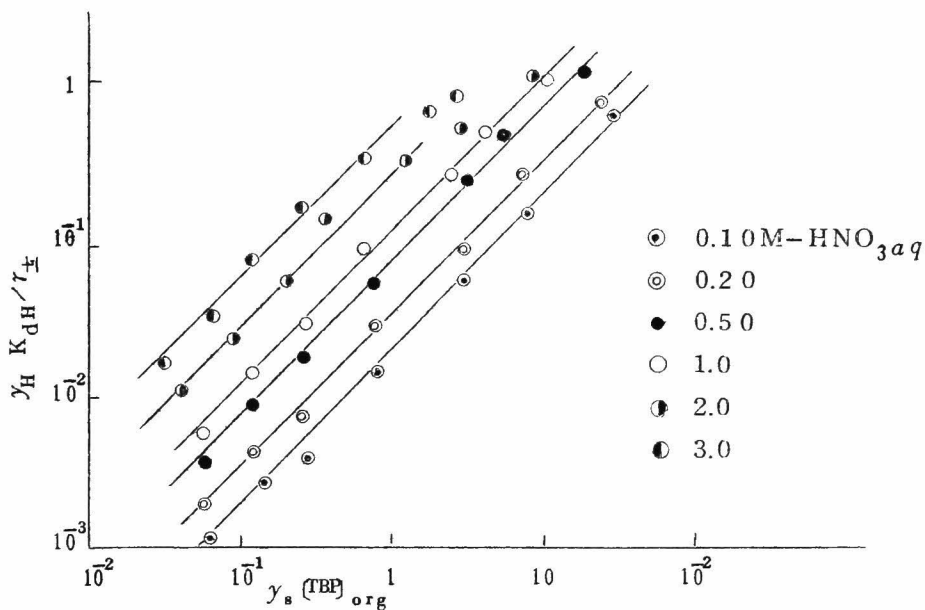


図 4-7 硝酸の熱力学的分配係数
TBP 濃度の影響

を $\gamma_s [TBP]_{org}$ に対して図示すれば
図 4-7 のようになり $\gamma_s [TBP]_{org}$
の全範囲にわたって勾配は約 1
(表 4-4) となり, TBP の抽出
反応次数は 1 と考えられる。

Collap⁴⁾ は分光光度法によつ
て有機相中での TBP と硝酸との錯

表 4-4 図 4-7 の勾配

水相の硝酸濃度	勾 配
0.10 M	1.0
0.20	1.0
0.50	1.2
1.0	1.1
2.0	0.93
3.0	0.92

化合物について研究しているが, TBP : HNO_3 のモル比が 1 : 1 のと
ころで吸光度が大きく変化することから TBP- HNO_3 の存在を確認してお
り, また Allen⁵⁾ は同様に分光光度法による測定の結果 TBP- HNO_3 お
よび TBP-2 HNO_3 の存在を推定している。一方 Naito⁶⁾ は TBP の抽出
反応次数について言及し, 次数が 1 以上になるのは γ_s または γ_N の変化に
よるためか, または TBP の次数が実際にかわるためであるか明らかでない

と報告しているが，上述のように有機相中の TBP および TBP と硝酸との錯化合物の活量係数を考慮することにより，全範囲にわたって次数は 1 であることがわかった。

4-5 他の有機リン化合物抽出剤による硝酸の抽出

硝酸に対して抽出能を有するホスホリル基をもつた中性の有機リン化合物としては第 3 章で述べたように多くのものがある。それらの化合物のなかでブチル基のみをもつたジブチル水素ホスホナート (DBHP)，TBP，ジブチルブチルホスホナート (DBBP)，ブチルジブチルホスフィナート (BDBP) およびトリブチルホスフィンオキシド (TBPO) について硝酸の抽出実験を行った。

図 4-8 は有機相の抽出剤濃度を 0.70 M とし，水相の硝酸濃度の依存性を示したものであり，図 4-9 は水相の硝酸濃度を 3.0 M として有機相の抽出剤濃度の依存性を示したものである。これらの抽出剤による硝酸の抽出は TBP と同じ抽出機構によるから (4-1) 式と同様に

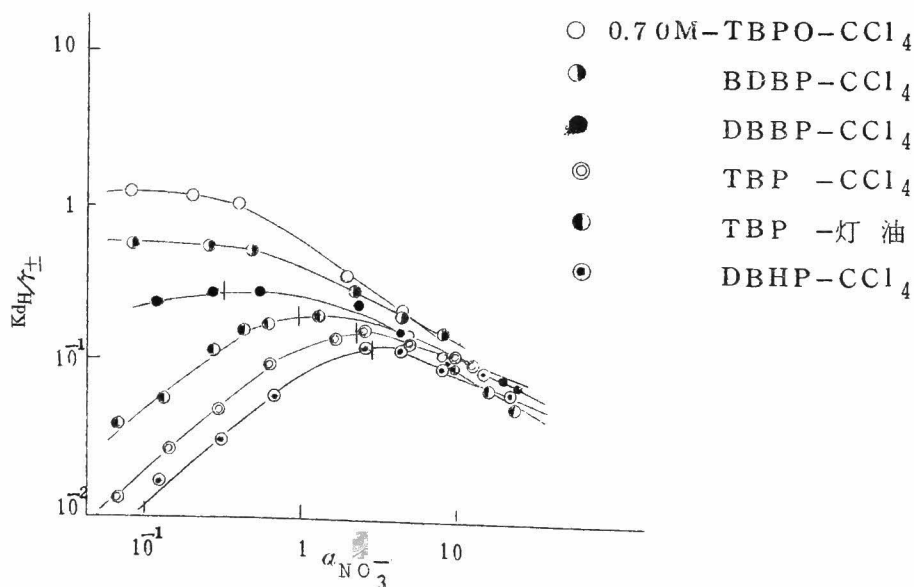


図 4-8 種々の有機リン化合物による抽出
水相の硝酸濃度の影響

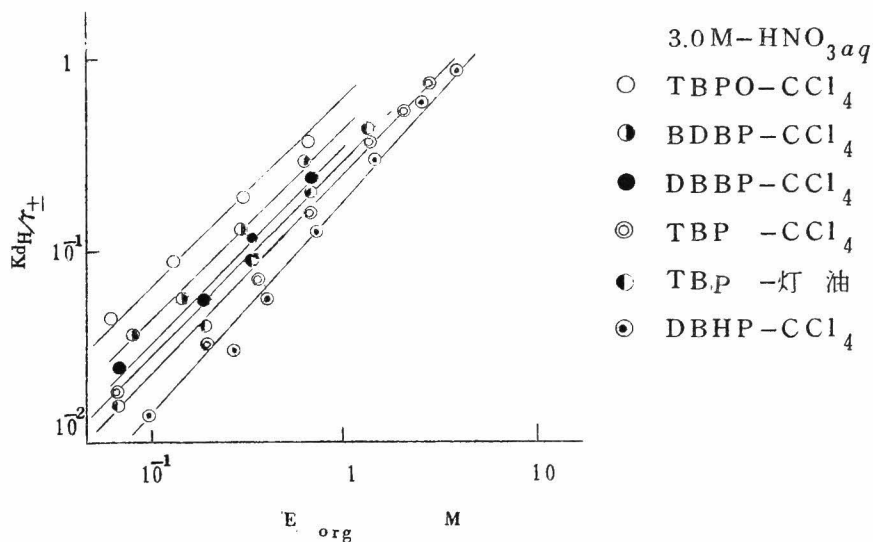
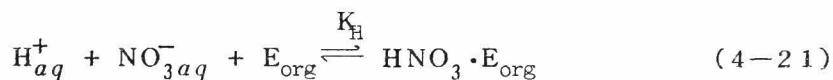


図 4-9 種々の有機リン化合物による抽出
有機相の抽出剤濃度の影響



が成立する。

また (4-17) 式と同様にして

$$K_H = K_1 K_2 = \frac{1}{a_{\text{NO}_3 \max} \left\{ \frac{[\text{E}]_{\text{tot}}}{(\text{Kd}_H/r_{\pm})_{\max}} - a_{\text{NO}_3 \max} \right\}} \quad (4-22)$$

が成立する。図 4-8 の $(\text{Kd}_H/r_{\pm})_{\max}$ および $a_{\text{NO}_3 \max}$ から (4-22) 式を用いて K_H を求めると表 4-5 のようになる。第 6 章において 0.15 M の抽出剤を用い、イオン強度 $\mu = 1.0$ の水相から硝酸を抽出した場合の値と大体一致するが抽出能の高い DBBP ではその差が大きい。

なお、図 4-8 で Kd_H/r_{\pm} に極大のない BDBP や TBPO では (4-22) 式から K_H を求めることはできない。

表4-5 (4-22)式による K_H の計算値

有機リン化合物	$a_{NO_3^-} \max$	$(K_{dH}/r_{\pm})_{\max}$	K_H
DBHP- CCl_4	2.8	0.13	0.13 (0.097)*
TBP- CCl_4	2.4	0.16	0.21 (0.14)
TBP-灯油	1.0	0.19	0.39 (0.24)
DBBP- CCl_4	0.32	0.25	1.3 (0.60)
BDBP- CCl_4	—	—	— (1.1)
TBPO- CCl_4	—	—	— (5.4)

4-6 結 言

有機相での硝酸の飽和を考慮に入れ，またTBP およびTBP と硝酸との錯化合物の活量係数を考慮して，TBP による硝酸の抽出平衡式

$$K_{dH}/r_{\pm} = \frac{K_1 K_2 a_{NO_3^-} [TBP]_{\text{tot}}}{\left\{ \frac{y_N}{y_S} + K_1 K_2 a_{NO_3^-}^2 \right\}}$$

を導いた。ここで K_1 と K_2 はそれぞれ硝酸の会合定数およびTBP による未解離の硝酸の抽出平衡定数であり， y_S と y_N は有機相中のTBP およびTBP と硝酸との錯化合物の活量係数である。

各TBP 濃度に対し水相の硝酸イオンの活量 $a_{NO_3^-}$ がある値に達すると K_{dH}/r_{\pm} が極大となるが，このことを利用して上記平衡式から $\partial(K_{dH}/r_{\pm})/\partial a_{NO_3^-} = 0$ となるところの $(K_{dH}/r_{\pm})_{\max}$ と $a_{NO_3^-} \max$ の値を用い，TBP 濃度を0に補外して $K_2 = 4.6$ を得た。この値は第6章で熱力学的に求めた $K_2 = 4.8$ とよく一致した。

また y_S と y_N の値を求めた。 y_N は有機相中の硝酸濃度に関係なく約1であるが， y_S はTBP 濃度によつて大きく変化する。 y_N と y_S を考慮すると

* () 内の値は第6章において0.15Mの抽出剤を用い，イオン強度 $\mu = 1.0$ の水相から硝酸を抽出した場合の値

TBPの抽出反応次数は水相，有機相のいかなる条件でも1であることがわかった。

またホスホリル基をもつた種々の中性の有機リン化合物抽出剤による硝酸の抽出について簡単に述べ，そして抽出平衡定数を求めた。

文 献

- 1) 西，浅野： 工化 66 1424 (1963)
- 2) H.A.C. McKay : Trans. Faraday Soc. 52 1568 (1956)
- 3) W.J. Harner : The Structure of Electrolytic Solution p.41 (1959), John Wiley & Sons, Inc., New York, London
- 4) T.J. Collapy, J.F. Blum : J. Phys. Chem. 64 1324 (1960)
- 5) R.J. Allen, M.A. DeSesa : Nucleonics 15 (10) 88 (1957)
- 6) K. Naito : Bull. Chem. Soc. Japan 33 363 (1960)

第 5 章 リン酸トリブチルによる硝酸と硝酸 ウラニルの競合抽出¹⁾

5-1 緒 言

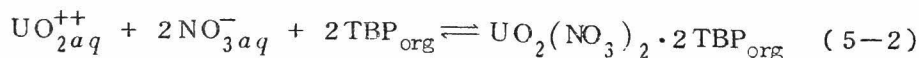
一定濃度のリン酸トリブチル (TBP) によつて硝酸水溶液から硝酸ウラニルを抽出した場合、水相の硝酸濃度が低い場合には硝酸と硝酸ウラニルが同時に抽出され、硝酸濃度が高くなるとともに硝酸ウラニルの分配係数 Kd_U は増加するが、水相の硝酸がある濃度に達すると Kd_U は最大値に達し、それ以上の硝酸濃度ではかえつて Kd_U が小さくなる。それらの結果は図 5-1 および図 3-1 ~ 3-9 に示す。本章においてはこの現象を硝酸の抽出と硝酸ウラニルの抽出との競合として取扱つて解析を行つた。

5-2 実験方法

抽出操作、硝酸と硝酸ウラニルの定量法および赤外線吸収スペクトルの測定法は第 1-2 節と第 2-2 節に同じである。TBP の希釈剤にはすべて四塩化炭素を用い、また抽出温度は $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ である。

5-3 赤外線吸収スペクトルによる検討

第 1 章および第 2 章の結果から TBP による硝酸と硝酸ウラニルの抽出反応はそれぞれ



で示すことができる。しかし硝酸と硝酸ウラニルが同時に抽出される場合には (5-1) 式と (5-2) 式によつてそれぞれ独立に抽出されるのか、または次式に示すごとく別の化合物となつて抽出されるかを明らかにする必要がある。この点を明らかにするため赤外線吸収スペクトルによる検討を行つた。

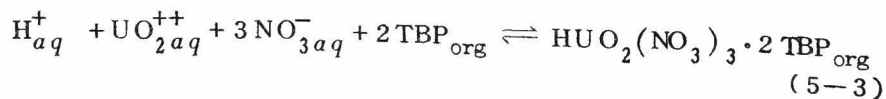


図5-1は四塩化炭素に希釈した0.05M-TBPによつて表5-1に示す条件で硝酸ウラニルを抽出した場合の K_{dU} と水相の硝酸濃度の関係を示したものである。図5-1から水相の硝酸濃度が5M附近で K_{dU} が最大となる。また図5-2はこの場合のそれぞれの有機相の赤外線吸収スペクトルを示したもので、有機相に硝酸と硝酸ウラニルが抽出される結果 $\nu_{p=0}$ の二重線 1280cm^{-1} と 1265cm^{-1} の吸収が減少し、硝酸と結合したホスホリル基の $\nu_{p=0}$ に相当する 1205cm^{-1} および硝酸ウラニルに結合したホスホリル基の $\nu_{p=0}$ に相当する 1184cm^{-1} の吸収が大きくなる。また同時に硝酸にもとづく $\nu_{\text{ONO}_2 \text{ asym}} 1638\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ONO}_2 \text{ sym}} 1308\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3^- \text{ asym}} 1390\text{cm}^{-1}$ と硝酸ウラニルにもとづく $\nu_{\text{ONO}_2 \text{ asym}} 1523\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ONO}_2 \text{ sym}} 1280\text{cm}^{-1}$ の吸収, および $\nu_{\text{N-O}}$ と $\nu_{\text{UO}_2^{++}}$ との重複した 935cm^{-1} の吸収が増大する。

ここで注目すべきことは $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{tot}}$ の比が1以上、すなわち有機相のTBPがほとんどすべて硝酸と結合しているNo.4以上では硝酸にもとづく $\nu_{p=0 \text{ bonded HNO}_3}$, $\nu_{\text{ONO}_2 \text{ asym}}$, $\nu_{\text{ONO}_2 \text{ sym}}$, $\nu_{\text{NO}_3^- \text{ asym}}$

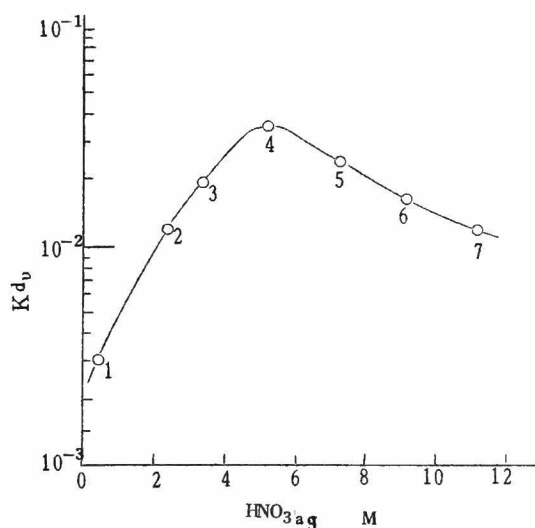


図5-1 0.05M-TBP- CCl_4 による硝酸ウラニルの抽出水相の硝酸濃度の影響

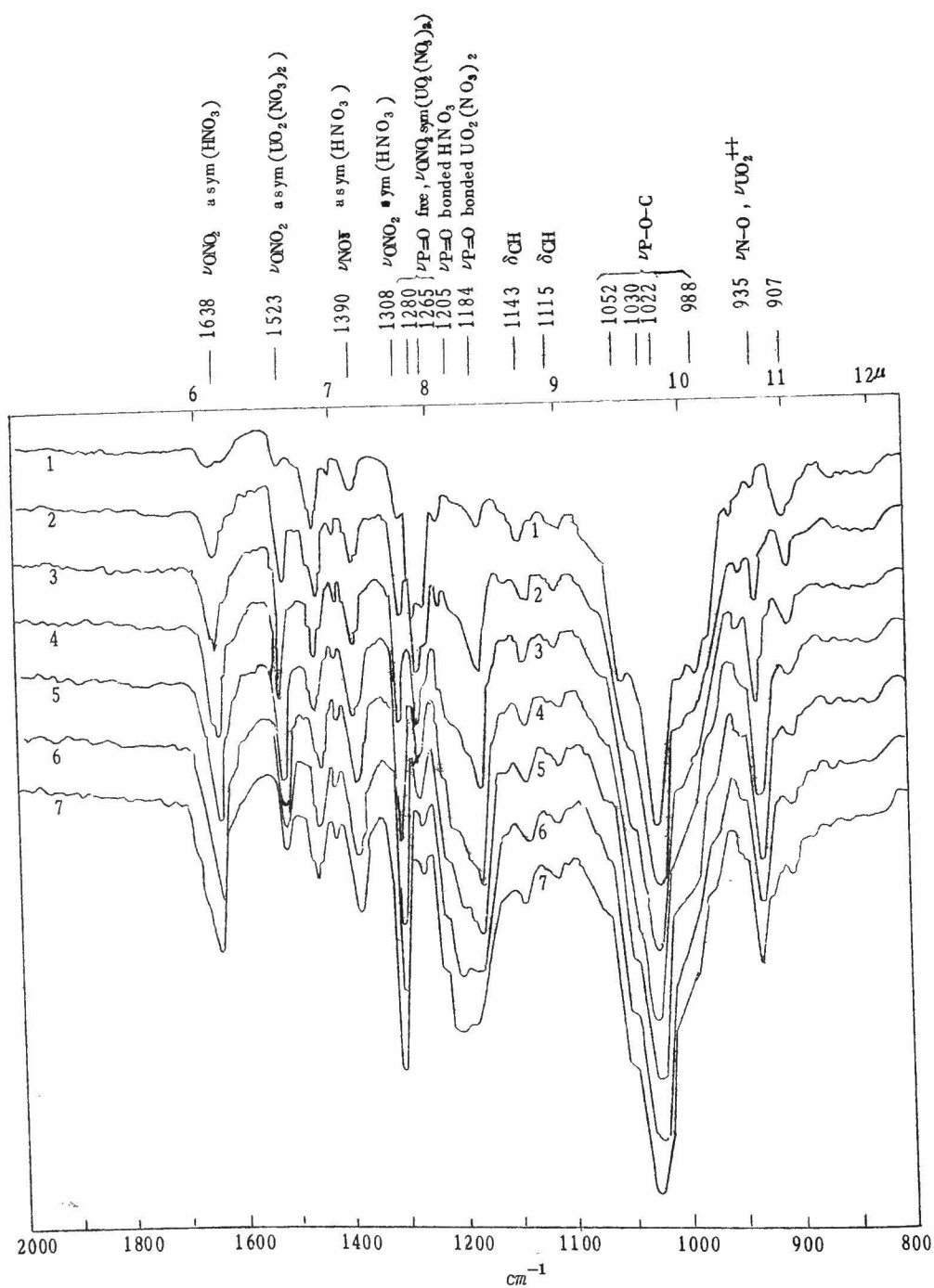


図 5-2 0.05M-TBP-CCl₄-HNO₃org-UO₂(NO₃)₂org
の赤外線吸収スペクトル

表 5-1 0.05M-TBP-CCl₄ による硝酸ウラニルの抽出

No.	[TBP] _{tot}	[HNO ₃] _{org}	[HNO ₃] _{aq}	[UO ₂ (NO ₃) ₂] _{org}	Kd _U	$\frac{[\text{HNO}_3]_{\text{org}}}{[\text{TBP}]_{\text{tot}}}$
1	0.0500M	0.00710M	1.28M	0.00125M	0.00295	0.142
2	0.0486	0.0203	2.35	0.00481	0.0120	0.418
3	0.0472	0.0340	3.36	0.00724	0.0193	0.721
4	0.0463	0.0470	5.25	0.0117	0.0345	1.01
5	0.0467	0.0515	7.24	0.00897	0.0244	1.10
6	0.0486	0.0554	9.16	0.00625	0.0163	1.14
7	0.0476	0.0632	11.1	0.00480	0.0118	1.32

の吸収はしだいに強くなるが，逆に硝酸ウラニルにもとづく $\nu_{\text{P=O}}$ bonded $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\nu_{\text{ONO}_2 \text{ asym}}$, の吸収は No. 5 以上では No. 4 より小さくなることである。 $\nu_{\text{ONO}_2 \text{ sym}}$ の 1280cm^{-1} は $\nu_{\text{P=O}}$ の 1280cm^{-1} に重複するので検討しにくい，その他の吸収線から No. 4 までは硝酸と硝酸ウラニルはそれぞれ TBP と独立に結合して同時に抽出されるが，No. 5 以上では硝酸が優先的に TBP と結合し，硝酸ウラニルと結合すべき TBP の量が相対的に減少し，したがってそれに応じて有機相での硝酸ウラニルの濃度が少なくなっていることを示している。このことは図 5-1 において No. 4 で Kd_U が最大となり No. 5 以上では減少する分配の結果と一致している。

以上の結果から硝酸ウラニルは硝酸とともに硝酸ウラニル酸 $\text{HUO}_2(\text{NO}_3)_3$ の形で (5-3) 式によつて抽出されず，硝酸の抽出とは独立に挙動することがわかった。すなわち，硝酸と硝酸ウラニルが共存する場合でも両者はそれぞれ (5-1) 式または (5-2) 式によつて別個に抽出されることを明らかにすることができた。

5-4 リン酸トリブチルと硝酸ウラニルの錯化合物の活量係数

硝酸と硝酸ウラニルとの競合抽出の機構を明らかにするためには，まず有機相における化合物の活量係数を知る必要がある。第 4 章で示したごとく四塩化炭素中の TBP および TBP と硝酸との錯化合物 $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$ の活量係

数 y_s と y_N はすでに求めたので，つぎにその結果を用いて四塩化炭素中における TBP と硝酸ウラニルとの錯化合物 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ の活量係数 y_u を求めた。

用いた記号はつぎのごとくである。

()	: 活 量
[]	: モル濃度
α_1	: $UO_2(NO_3)^+$ の解離度
α_2	: $UO_2(NO_3)_2$ の 1 段解離度
α	: HNO_3 の解離度
$r_{i\pm U}$: 解離した UO_2^{++} イオンの平均活量係数
$r_{i\pm}$: 解離した NO_3^- イオンの平均活量係数
$r_{i\pm UN}$: 解離した $UO_2(NO_3)^+$ イオンの平均活量係数
r_{UN}	: 未解離の $UO_2(NO_3)_2$ の活量係数
r_U	: 硝酸ウラニルの平均活量係数 ²⁾
r_{\pm}	: 硝酸の平均活量係数
r	: 未解離の HNO_3 の活量係数
$a_{NO_3^-}$: 硝酸イオンの活量
C_U	: 水相の硝酸ウラニルの全量
C_H	: 水相の硝酸の全量

TBP による硝酸ウラニルの抽出反応は (5-2) 式で示される。有機相での TBP 濃度が低い場合は理想溶液に近いものと考えられ， y_s および y_u はそれぞれ 1 とみなすことができる。

第 4 章において硝酸の抽出に対して用いたと同様な解析法を用いると，一定の硝酸濃度の水相から硝酸ウラニルを抽出した場合の $\log(Kd_U/r_U)$ の値は $\log y_s [TBP]_{org}$ と直線関係にあり，その勾配は反応次数を示すことになる。実験結果の一例を図 5-3 に示すが，この場合 $y_s [TBP]_{org}$ の値が小さい間はこの直線関係がよく成立し，その勾配は 2 で抽出反応式 (5-2) 式の正しいことが証明される。しかし $y_s [TBP]_{org}$ の値が大きくなると直線関係からずれてくる。この偏倚は y_u にもとづくものとみなすことができ

るのでそれから y_U を求めることができる。

すなわち、いま (5-2) 式の平衡定数 K_U は

$$K_U = \frac{(UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP)_{org}}{(UO_2^{++})_{aq} (NO_3^-)_{aq}^2 (TBP)_{org}^2} = \frac{y_U [UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]_{org}}{y_S^2 r_U [UO_2^{++}]_{aq} a_{NO_3}^2 [TBP]_{org}^2}$$

$$= \frac{y_U Kd_U / r_U}{a_{NO_3}^2 y_S^2 [TBP]_{org}^2} \quad (5-4)$$

で示すことができる。 K_U には第 6 章で熱力学的に求めた $K_U = 21.8$ を用い、 y_S には図 4-5 の値を用いて (5-4) 式から y_U を計算すると図 5-4 のごとくになる。有機相中の TBP の大部分が硝酸と結合し、また一部が硝酸ウラニルと結合して遊離にはほとんど TBP が存在しない場合には上記の (5-4) 式を用いる方法によつて y_U を求めることができない。

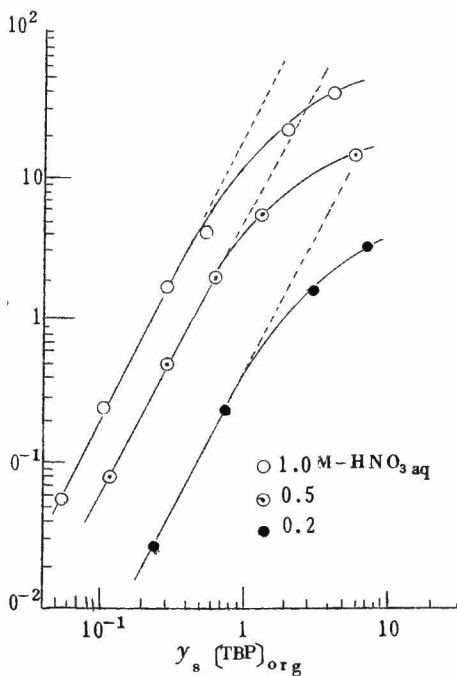


図 5-3 硝酸ウラニルの抽出

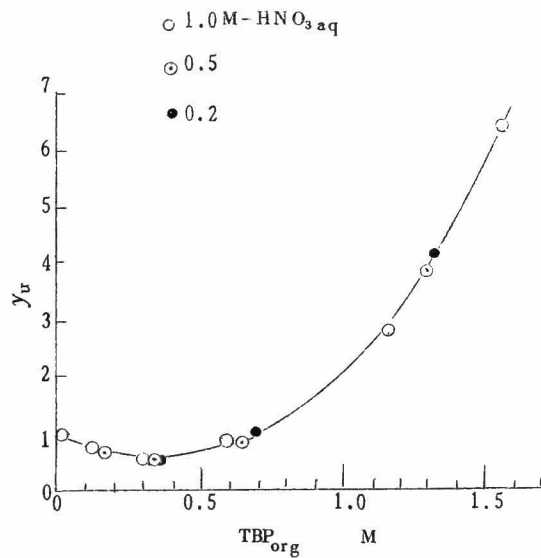


図 5-4 y_U の値

5-5 水相の硝酸濃度の薄い場合—硝酸と硝酸ウラニルの同時抽出

TBP によつて硝酸および硝酸ウラニルを抽出する場合，赤外線吸収スペクトルの研究から，それぞれ（5-1）式および（5-2）式によつて独立に同時に抽出されることがわかつた。

まず硝酸濃度の薄い水相から硝酸および硝酸ウラニルを抽出する場合に両者の抽出の間にはいかなる関係があるかを明らかにすることは硝酸と硝酸ウラニルの競合抽出を論ずる上に非常に重要なことである。本節では両者の抽出の関係を明らかにした。

（5-1）式と（5-2）式の平衡定数を K_H および K_U とすれば

$$K_H = \frac{(\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP})_{\text{org}}}{(\text{H}^+)_{aq} (\text{NO}_3^-)_{aq} (\text{TBP})_{\text{org}}} = \frac{y_N [\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]_{\text{org}}}{y_s r_{\pm} a_{\text{NO}_3} [\text{TBP}]_{\text{org}}} \quad (5-5)$$

$$K_U = \frac{(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP})_{\text{org}}}{(\text{UO}_2^{++})_{aq} (\text{NO}_3^-)_{aq}^2 (\text{TBP})_{\text{org}}^2} = \frac{y_U [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]_{\text{org}}}{y_s^2 r_U [\text{UO}_2^{++}]_{aq} a_{\text{NO}_3}^2 [\text{TBP}]_{\text{org}}^2} \quad (5-6)$$

が得られる。硝酸と硝酸ウラニルの分配係数 K_{dH} および K_{dU} を用いると

（5-5）式と（5-6）式はそれぞれ次式で示すことができる。

$$y_N K_{dH} / r_{\pm} = K_H a_{\text{NO}_3} y_s [\text{TBP}]_{\text{org}} \quad (5-7)$$

$$y_U K_{dU} / r_U = K_U a_{\text{NO}_3}^2 y_s^2 [\text{TBP}]_{\text{org}}^2 \quad (5-8)$$

（5-7），（5-8）両式から $a_{\text{NO}_3} y_s [\text{TBP}]_{\text{org}}$ を消去すると

$$\frac{y_N K_{dH} / r_{\pm}}{K_H} = \left(\frac{y_U K_{dU} / r_U}{K_U} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-9)$$

なる関係が得られる。（5-9）式の対数をとると

$$\log(y_N K_{dH} / r_{\pm}) = \frac{1}{2} \log(y_U K_{dU} / r_U) + \log \frac{K_H}{K_U^{\frac{1}{2}}} \quad (5-10)$$

となる。すなわち（5-10）式は硝酸濃度の低い水相から硝酸と硝酸ウラニルを同時に抽出した場合の両者の熱力学的分配係数の関係を示すものである。 $\log(y_N K_{dH} / r_{\pm})$ の値を $\log(y_U K_{dU} / r_U)$ の値に対して図示すると直線が得られ，その勾配は 0.5 とならなければならない。この結果を図 5-5 に示す。図 5-5 においては有機相の TBP 濃度が 0.7 M，水相の硝

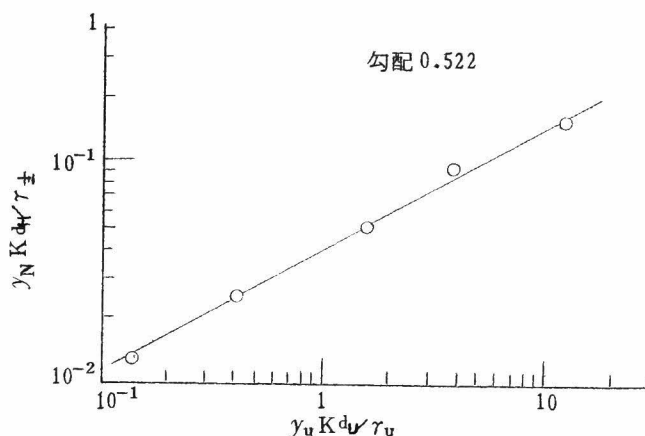


図 5-5 $y_N K_{d_H} / r_H$ と $y_U K_{d_U} / r_U$ との関係

酸濃度が 0.1 ~ 2 M, 硝酸ウラニル濃度が 0.001 ~ 0.02 M の範囲について (5-10) 式の関係を示したもので, その勾配を最小二乗法で求めると 0.522 なる値が得られ, よく (5-10) 式の結果と一致する。

5-6 水相の硝酸濃度の濃い場合—硝酸の抽出にともなう硝酸ウラニルの抽出の抑制

硝酸および硝酸ウラニルの抽出は水相の硝酸濃度が高くても独立に両者は抽出されるが, 水相の硝酸濃度が高く (5 M 以上) になると有機相の TBP は大部分硝酸と結合し, 相対的に硝酸ウラニルと結合すべき TBP の量が減少する結果 $\log(y_U K_{d_U} / r_U)$ の値を $\log a_{\text{NO}_3^-}$ の値に対して図示すると図 5-6 の実線に示すごとく, $y_U K_{d_U} / r_U$ の値に最大値が存在する。この抽出曲線を解析するためには硝酸の抽出を考慮に入れた硝酸ウラニルの抽出平衡式を導かなければならない。それにはつぎのごとき方法によつた。

大量の硝酸と微量の硝酸ウラニルが共存する水相から硝酸と硝酸ウラニルを抽出する場合には水相における硝酸と硝酸ウラニルのそれぞれの会合反応および未解離の状態の硝酸または硝酸ウラニルと TBP との抽出反応に分けて考える方が便利である。

まず水相においてはつぎの平衡が成立している。

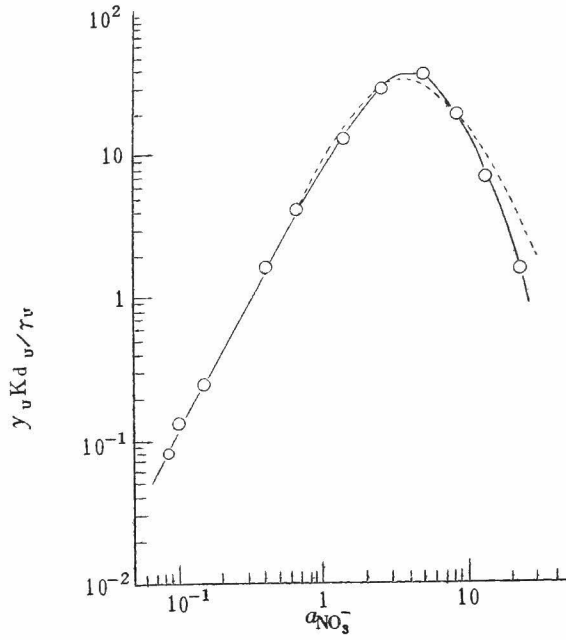
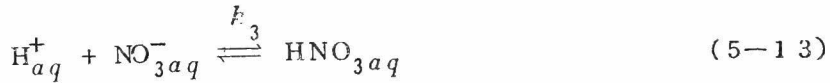
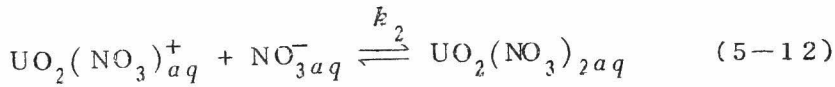
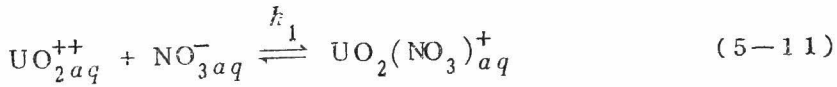


図 5-6 0.7 M-TBP-CCl₄ による硝酸ウラニルの抽出
 $a_{\text{NO}_3^-}$ の影響
 点線: (5-27) 式による計算値



(5-11), (5-12) および (5-13) 式の会合定数 k_1 , k_2 および k_3 はそれぞれ

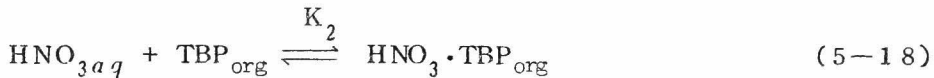
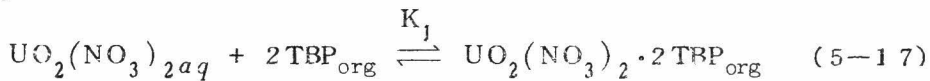
$$k_1 = \frac{(\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+)_{aq}}{(\text{UO}_2^{++})_{aq}(\text{NO}_3^-)_{aq}} = \frac{r_{i\pm\text{UN}} C_{\text{U}} \alpha_2 (1-\alpha_1)}{r_{i\pm\text{U}} r_{i\pm\text{Cu}} \alpha_1 \alpha_2 \{C_{\text{H}} \alpha + C_{\text{U}} \alpha_2 (1+\alpha_1)\}} \quad (5-14)$$

$$k_2 = \frac{(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)_{aq}}{(\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+)_{aq}(\text{NO}_3^-)_{aq}} = \frac{r_{\text{UN}} C_{\text{U}} (1-\alpha_2)}{r_{i\pm\text{UN}} r_{i\pm} C_{\text{U}} \alpha_2 (1-\alpha_1) \{C_{\text{H}} \alpha + C_{\text{U}} \alpha_2 (1+\alpha_1)\}} \quad (5-15)$$

$$y_3 = \frac{(\text{HNO}_3)_{aq}}{(\text{H}^+)_{aq}(\text{NO}_3^-)_{aq}} = \frac{r_{\text{CH}} (1-\alpha)}{r_{i\pm}^2 C_{\text{H}} \alpha \{C_{\text{H}} \alpha + C_{\text{U}} \alpha_2 (1+\alpha_1)\}} \quad (5-16)$$

で示すことができる。

一方未解離の硝酸ウラニルおよび硝酸のTBPによる抽出反応は次式で示され，



の平衡が独立に成立する。(5-17)式と(5-18)式の抽出平衡定数 K_1 と K_2 は

$$K_1 = \frac{(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP})_{\text{org}}}{(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)_{aq} (\text{TBP})_{\text{org}}^2} = \frac{y_{\text{U}} [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]_{\text{org}}}{r_{\text{UN}} [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]_{aq} y_{\text{S}}^2 [\text{TBP}]_{\text{org}}^2} \quad (5-19)$$

$$K_2 = \frac{(\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP})_{\text{org}}}{(\text{HNO}_3)_{aq} (\text{TBP})_{\text{org}}} = \frac{y_{\text{N}} [\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]_{\text{org}}}{r [\text{HNO}_3]_{aq} y_{\text{S}} [\text{TBP}]_{\text{org}}} \quad (5-20)$$

で示される。また硝酸ウラニルの分配係数 K_{dU} は

$$\begin{aligned} K_{\text{dU}} &= \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]_{\text{org}}}{[\text{UO}_2^{++}]_{aq} + [\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+]_{aq} + [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]_{aq}} \\ &= \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]_{\text{org}}}{C_{\text{U}}} \end{aligned} \quad (5-21)$$

で示すことができるからこれに(5-14)，(5-15)，(5-19)式を代入すると次式が得られる。

$$y_u K_d \gamma / r_{i \pm u} \alpha_1 \alpha_2 = y_s^2 k_1 k_2 K_1 r_{i \pm}^2 \{C_H \alpha + C_u \alpha_2 (1 + \alpha_1)\}^2 [\text{TBP}]_{\text{org}}^2 \quad (5-22)$$

なお，有機相中の全 TBP 濃度 $[\text{TBP}]_{\text{tot}}$ は

$$[\text{TBP}]_{\text{tot}} = [\text{TBP}]_{\text{org}} + [\text{HNO}_3 \text{TBP}]_{\text{org}} + 2 [\text{UO}_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{TBP}]_{\text{org}} \quad (5-23)$$

である。 $[\text{UO}_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{TBP}]_{\text{org}}$ は少ないので (5-23) 式は

$$[\text{TBP}]_{\text{tot}} \doteq [\text{TBP}]_{\text{org}} + [\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]_{\text{org}} \quad (5-24)$$

と置くことができる。

また (5-16)，(5-20) および (5-24) 式から

$$[\text{TBP}]_{\text{org}} = \frac{[\text{TBP}]_{\text{tot}}}{\left\{1 + \frac{y_s}{y_N} K_2 k_3 r_{i \pm}^2 C_H \alpha \{C_H \alpha + C_u \alpha_2 (1 + \alpha_1)\}\right\}} \quad (5-25)$$

なる関係が得られる。したがって (5-25) 式を (5-22) 式に代入すると

$$\begin{aligned} & y_u K_d \gamma / r_{i \pm u} \alpha_1 \alpha_2 \\ &= \frac{y_s^2 K_1 k_1 k_2 r_{i \pm}^2 \{C_H \alpha + C_u \alpha_2 (1 + \alpha_1)\}^2 [\text{TBP}]_{\text{tot}}^2}{\left\{1 + \frac{y_s}{y_N} K_2 k_3 r_{i \pm}^2 C_H \alpha \{C_H \alpha + C_u \alpha_2 (1 + \alpha_1)\}\right\}^2} \quad (5-26) \end{aligned}$$

を得る。しかるに

$$r_{i \pm u} \alpha_1 \alpha_2 = r_u,$$

また水相中の硝酸ウラニル濃度は低く硝酸イオン濃度にくらべて無視できるときには

$$r_{i \pm} C_H \alpha \doteq r_{i \pm} \{C_H \alpha + C_u \alpha_2 (1 + \alpha_1)\} = a_{\text{NO}_3}$$

なる関係と，また $y_N \doteq 1$ と近似できるから (5-26) 式を書きなおすと

$$y_u K_d \gamma / r_u = \frac{K_1 k_1 k_2 a_{\text{NO}_3}^2 [\text{TBP}]_{\text{tot}}^2}{\left\{\frac{1}{y_s} + K_2 k_3 a_{\text{NO}_3}^2\right\}^2} \quad (5-27)$$

が得られる。(5-27)式は有機相への硝酸の抽出を考慮した硝酸ウラニルの抽出平衡式である。すなわち(5-27)式から硝酸ウラニルの熱力学的分配係数 $y_v Kd_v/r_v$ の値は $a_{\text{NO}_3^-}$ が増加するにつれて大きくなり、最大値に達してのちしだいに減少することを容易に知ることができる。

いま(5-27)式を $a_{\text{NO}_3^-}$ で微分すると

$$\frac{\partial (y_v Kd_v/r_v)}{\partial a_{\text{NO}_3^-}} = \frac{2K_1 k_1 k_2 a_{\text{NO}_3^-} [\text{TBP}]_{\text{tot}}^2 \left\{ \left(\frac{1}{y_B} \right)^2 - a_{\text{NO}_3^-} \left(\frac{1}{y_B} + K_2 k_3 a_{\text{NO}_3^-}^2 \right) \frac{\partial (1/y_B)}{\partial a_{\text{NO}_3^-}} - (K_2 k_3 a_{\text{NO}_3^-}^2)^2 \right\}}{\left\{ \frac{1}{y_B} + K_2 k_3 a_{\text{NO}_3^-}^2 \right\}^4} \quad (5-28)$$

となる。 $\partial (y_v Kd_v/r_v) / \partial a_{\text{NO}_3^-} = 0$ の場合

$$\left\{ \left(\frac{1}{y_B} \right)^2 - a_{\text{NO}_3^-} \left(\frac{1}{y_B} + K_2 k_3 a_{\text{NO}_3^-}^2 \right) \frac{\partial (1/y_B)}{\partial a_{\text{NO}_3^-}} - (K_2 k_3 a_{\text{NO}_3^-}^2)^2 \right\} = 0 \quad (5-29)$$

なる関係が得られる。これは図5-6において $y_v Kd_v/r_v$ が最大値となるときの条件であり、有機相中のTBPは大部分硝酸または硝酸ウラニルと結合しているためにTBPはほとんど遊離には存在せず $y_B = 1$ とおくことができ、またこの場合には $\partial (1/y_B) / \partial a_{\text{NO}_3^-} = 0$ とみなすことができる。(図4-5)。 $y_v Kd_v/r_v$ が最大のときの $a_{\text{NO}_3^-}$ の値を $a_{\text{NO}_3^- \text{ max}}$ とすれば(5-29)式から

$$1 - K_2 k_3 a_{\text{NO}_3^- \text{ max}}^2 = 0 \quad (5-30)$$

となる。 $a_{\text{NO}_3^- \text{ max}}$ の値は図5-6から求めることができるから $K_2 k_3$ の値を求めると $a_{\text{NO}_3^- \text{ max}} = 4.0$ で $K_2 k_3 = 0.063$ を得る。また $y_v Kd_v/r_v$ が最大値 $(y_v Kd_v/r_v)_{\text{max}}$ をとる場合は(5-30)式および $y_B = 1$ を(5-27)式に代入することによつて次式を得る。

$$K_1 k_1 k_2 = \frac{4 K_2 k_3 (y_u K d_u / r_u)_{\max}}{[\text{TBP}]_{\text{tot}}^2} \quad (5-31)$$

(5-31) 式によつて $[\text{TBP}]_{\text{tot}} = 0.7$, $(y_u K d_u / r_u)_{\max} = 34$ のときの $K_1 k_1 k_2$ を計算すると $K_1 k_2 k_3 = 17$ を得る。 $K_2 k_3$ の値は第6章で熱力学的に求めた $K_H = 0.20$ とあまりよい一致を示さないが $K_1 k_1 k_2 = 17$ は熱力学的値 $K_u = 21.8$ とかなりよく一致する。

いま $K_2 k_3 = 0.063$ および $K_1 k_1 k_2 = 17$ の値を (5-27) 式に代入し, $a_{\text{NO}_3^-}$ に対応する $y_u K d_u / r_u$ の値を計算すると図5-6の点線のごとくなり, 実測値とよく一致する。特に $a_{\text{NO}_3^-} < 1$ では極めてよく一致する。すなわち (5-8) 式は水相の硝酸濃度の低い領域でしか成立しないが (5-27) 式は硝酸濃度の高い領域でも成立する抽出平衡式である。

なお, ジブチル水素ホスホナート (DBHP), ジブチルブチルホスホナート (DBBP), ブチルジブチルホスフィナート (BDBP) およびトリブチルホスフィンオキシド (TBPO) などについても同様な解析法を行なうことができる。 y_u と y_s は不明であるから 1 として (5-30) 式と (5-31) 式から $K_2 k_3$ と $K_1 k_1 k_2$ の値などを図3-4の数値から計算すると表5-2のごとくなる。これらの値は第6章で求めた値とかなりよく一致する。

表 5-2

	$a_{\text{NO}_3^-} \max$	$(K d_u / r_u)_{\max}$	$K_2 k_3$	$K_1 k_1 k_3$
TBPO	0.55	750	3.3 (5.4)*	2.0×10^4 (5.2×10^5)*
BDBP	0.92	250	1.2 (1.1)	2.4×10^3 (5.2×10^4)
DBBP	1.2	150	0.70 (0.60)	8.2×10^2 (1.4×10^3)
DBHP	4.0	14	0.063 (0.097)	6.9 (6.2)

* () 内の値は第6章において四塩化炭素に希釈した 0.15 M の抽出剤によつてイオン強度 $\mu = 1.0$ の水相から抽出した場合の値

5-7 結 言

一定濃度の TBP によつて硝酸水溶液から硝酸ウラニルを抽出するさい，水相の硝酸濃度が低い場合には硝酸と硝酸ウラニルが同時に抽出されるが，硝酸濃度が 5 M 以上になると硝酸の抽出にともなつて硝酸ウラニルの抽出が抑制され，硝酸ウラニルの分配係数が最大値に達してのち，さらに硝酸濃度が高くなると分配係数がかえつて小さくなる。本章ではこの競合抽出の現象を

- (1) 水相の硝酸濃度の薄い場合—硝酸と硝酸ウラニルの同時抽出
- (2) 水相の硝酸濃度の濃い場合—硝酸の抽出にともなう硝酸ウラニルの抽出の抑制

の 2 つに分けて解析を行つた。

まず，硝酸と硝酸ウラニルを同時に抽出させた場合の有機相の赤外線吸収スペクトルを測定することによつて硝酸ウラニルは硝酸とともに硝酸ウラニル酸 $\text{HUO}_2(\text{NO}_3)_3$ の形では抽出されず，それぞれ独立に次式によつて抽出されることを明らかにした。



つぎに $\log(\text{Kd}_v/r_v)$ の値を $\log y_s[\text{TBP}]_{\text{org}}$ の値に対して図示すると $y_s[\text{TBP}]_{\text{org}}$ の値が大きくなるにつれて勾配が 2 の直線から偏倚するが，この偏倚から TBP と硝酸ウラニルとの錯化合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ の活量係数 y_v を求めた。

なお，

(1) の水相の硝酸濃度の薄い場合には硝酸と硝酸ウラニルの熱力学的分配係数 $y_N \text{Kd}_H/r_{\pm}$ と $y_U \text{Kd}_U/r_U$ の間には

$$\log(y_N \text{Kd}_H/r_{\pm}) = \frac{1}{2} \log(y_U \text{Kd}_U/r_U) + \log \frac{\text{K}_H}{\text{K}_U^2}$$

なる関係の存在することを明らかにした。また，(2) の水相の硝酸濃度の濃い場合には，水相における硝酸と硝酸ウラニルのそれぞれの会合反応およ

び未解離の硝酸または硝酸ウラニルの TBP による抽出反応の 2 段に分けて解析し，硝酸ウラニルの TBP による抽出平衡式を導いた。

$$y_u \text{Kd}_u / r_u = \frac{K_1 k_1 k_2 a_{\text{NO}_3}^2 [\text{TRP}]_{\text{tot}}^2}{\left\{ \frac{1}{y_s} + K_2 k_3 a_{\text{NO}_3}^2 \right\}^2}$$

そして $\partial(y_u \text{Kd}_u / r_u) / \partial a_{\text{NO}_3} = 0$ の条件から $K_1 k_1 k_2 = 17$, $K_2 k_3 = 0.063$ なる値を求めた。また上式によつて a_{NO_3} に対応する $y_u \text{Kd}_u / r_u$ の値を計算すると a_{NO_3} の広い範囲で実測値とよく一致することを示した。

文 献

- 1) M. Asano, T. Nishi: Technical Reports of the Engineering Research Institute, Kyoto Univ. 投稿中
- 2) Y. Marcus : J. Phys. Chem. 65 1547 (1961)

第 6 章 中性の有機リン化合物による硝酸および 硝酸ウラニルの抽出の熱力学的値¹⁾

6-1 緒 言

リン酸トリブチル (TBP) やその他のホスホリル基をもつた中性の有機リン化合物による核燃料の精製や再処理については多くの報告がなされている²⁾。しかしそれらの報告では単一の温度での測定が報告されているのみであり、したがって硝酸や硝酸ウラニルの抽出の ΔH や ΔS , ΔC_p などの値を計算することができない。

熱力学的測定としては Naito³⁾ が TBP による硝酸ウラニルの抽出の ΔF , ΔH , ΔS を求め、また大島⁴⁾ がリン酸トリプロピル, TBP, ジエチルブチルホスホナートについて求め、そして Siddall Ⅲ⁵⁾ が 16 種のリン酸トリアルキルおよび 5 種のジアルキルアルキルホスホナートによる硝酸および硝酸ウラニルの抽出の ΔF , ΔH , ΔS , ΔC_p を測定している。

しかしジアルキル水素ホスホナートやアルキルジアルキルホスフィナート, トリアルキルホスフィンオキシドなどについては測定されておらず、また上記の熱力学的な測定値は有機リン化合物抽出剤の希釈剤に 1 種類が用いられた場合の値である。したがって著者はまず TBP の希釈剤によつてこれらの抽出の熱力学的値がどのような影響をうけるかについて検討し、つぎにトリブチルホスフィンオキシド (TBPO), ブチルジブチルホスフィナート

(BDBP), ジブチルブチルホスホナート (DBBP), TBP およびジブチル水素ホスホナート (DBHP) などリンに結合した 3 個のブチル基を順次ブトキシ基または水素で置換した抽出剤によつて抽出した場合の熱力学的値を求めた。その結果 ΔH や ΔS などについて興味ある結果を得た。

なお、上記抽出剤が硝酸または硝酸ウラニルと結合することによつてホスホリル基の伸縮振動数はシフトするが、そのシフトしたのちの振動数と硝酸または硝酸ウラニルの抽出の ΔH とはそれぞれ直線関係にあることを示した。

6-2 実験方法

抽出剤の合成法は第 3-3 節の方法によつた。また希釈剤に用いた有機溶

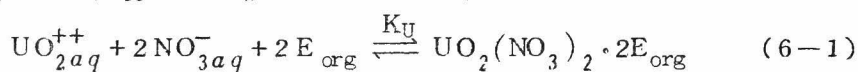
媒は文献⁶⁾を参照して水洗，乾燥後蒸留し精製して用いた。

抽出操作は第1－2節および第2－2節と同様である。抽出温度は5～45℃の範囲で変化させた。また平衡後の水相の硝酸ウラニル濃度は $10^{-2} \sim 3 \times 10^{-4}$ Mである。

抽出剤のホスホリル基の伸縮振動数は表3－3の値を用いた。

6－3 結果および考察

有機リン化合物による硝酸ウラニルの抽出は



なる反応式によつて示される。硝酸ウラニルの分配係数 K_{dU} を用いると抽出平衡定数 K_U は

$$K_U = \frac{K_{dU}/r_U}{a_{\text{NO}_3}^2 [\text{E}]_{\text{org}}^2} \quad (6-2)$$

によつて求めることができる。 r_U は硝酸中の硝酸ウラニルの平均活量係数⁷⁾。また硝酸の抽出は



なる反応式で抽出され同様に

$$K_H = \frac{K_{dH}/r_{\pm}}{a_{\text{NO}_3} [\text{E}]_{\text{org}}} \quad (6-4)$$

によつて抽出平衡定数 K_H を求めることができる。 r_{\pm} は硝酸の平均活量係数⁸⁾である。

有機相の抽出剤濃度は全濃度で0.15 Mであり，かかる濃度においては抽出剤および抽出剤と硝酸との錯化合物 $\text{HNO}_3 \cdot \text{E}$ ，抽出剤と硝酸ウラニルとの錯化合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{E}$ の活量係数はそれぞれ約1とみなすことができるから有機相ではモル濃度そのままを用いて K_U および K_H を計算した。また r_U や r_{\pm} などの活量係数の温度変化の値は測定されていないので，25℃

の値を用いた。

i) ΔF と温度との関係

ΔF と温度との関係が知れていれば，その関数からつぎのようにして ΔH ， ΔS ， ΔC_p などの値を求めることができる。

$$\Delta F = -RT \ln K \quad (6-5)$$

$$\Delta F = a + b.f_1(T) + c.f_2(T) + d.f_3(T) \quad (6-6)$$

$$\begin{aligned} \Delta H = \Delta F - T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_p &= a + b \left(.f_1 - T \frac{d.f_1}{dT} \right) + c \left(.f_2 - T \frac{d.f_2}{dT} \right) \\ &\quad + d \left(.f_3 - T \frac{d.f_3}{dT} \right) \end{aligned} \quad (6-7)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T} = -b \frac{d.f_1}{dT} - c \frac{d.f_2}{dT} - d \frac{d.f_3}{dT} \quad (6-8)$$

$$\Delta C_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = -bT \frac{d^2.f_1}{dT^2} - cT \frac{d^2.f_2}{dT^2} - dT \frac{d^2.f_3}{dT^2} \quad (6-9)$$

しかし ΔF と温度との理論的な関係式はないので，実際には ΔF が温度の何乗という実験式で近似する工夫をすべきである。実験式には種々の関数が提案されており，例えば Harned⁹⁾ はギ酸や水の解離エネルギーに対し

$$\Delta F = a + bT + cT^2 + dT \log T \quad (6-10)$$

$$\Delta F = a + bT + cT \log T \quad (6-11)$$

$$\Delta F = a + bT + cT^2 \quad (6-12)$$

$$\Delta F = aT + bT^2 + cT^3 \quad (6-13)$$

なる近似式を与え，また Siddall III⁵⁾ は硝酸ウラニルのリン酸トリアルキルによる抽出の ΔF に対し

$$\Delta F = a + bT + \frac{c}{T} \quad (6-14)$$

なる近似式を用いている。しかし少なくともこれらの近似式の適合性を再検討することは大切なことである。いま 0.15 M-TBP（希釈剤：四塩化炭素）で 1.0 M の硝酸水溶液から硝酸ウラニルを抽出した場合の実測値を（6-10）～（6-14）式の近似式で示されるように最小二乗法で整理するとつぎのようになる。

$$-\Delta F_U = 159670 - 5414.0T - 1.3665T^2 + 2138.7T \log T \quad (6-15)$$

$$-\Delta F_U = 29810 - 582.05T + 197.35T \log T \quad (6-16)$$

$$-\Delta F_U = 14690 - 77.937T + 0.11721 T^2 \quad (6-17)$$

$$-\Delta F_U = 69.049T - 0.37236T^2 + 0.00054282T^3 \quad (6-18)$$

$$-\Delta F_U = 18.120T - 11379 + \frac{2.3420}{T} \times 10^6 \quad (6-19)$$

上式から例えば 25 °C における ΔF_U , ΔH_U , ΔS_U および ΔC_{pU} の値を求めると表 6-1 のように ΔC_{pU} の値を除いてかなりの一致がみられる。

ΔC_{pU} の値は大体の値が得られるに過ぎない。なお（6-15）～（6-19）式で計算したときの ΔF_U の標準偏差を求めると表 6-2 のごとくであり、大差はないが（6-19）式が一番小さいので、以後すべての結果は

（6-14）式で整理することにした。

単位は $\Delta F, \Delta H$ cal/mol, $\Delta S, \Delta C_p$ cal/mol · deg である。

表 6-1 0.15 M-TBP・四塩化炭素による硝酸ウラニルの抽出の熱力学的値の各実験式からの計算値，イオン強度 1.0, 25 °C

実験式	ΔF_U	ΔH_U	ΔS_U	ΔC_{pU}
(6-15)	-1850	-4200	-7.89	104
(6-16)	-1870	-4270	-8.06	85.7
(6-17)	-1870	-4280	-8.08	69.9
(6-18)	-1870	-4340	-8.26	67.3
(6-19)	-1880	-4340	-8.25	52.8
図式法	-1860	-4320*	-8.25	—

* 5～45 °C の温度範囲で ΔH が一定として図式的に $d(\ln Kd_v/r_v)/dT = -\Delta H/RT^2$ から求めたもの。

表 6-2 (6-15) ~ (6-19) 式から求めた値の標準偏差

近似式	ΔF_U の 標 準 偏 差
(6-15)	15.9 cal/mol
(6-16)	15.2
(6-17)	15.4
(6-18)	16.3
(6-19)	14.9

ii) リン酸トリブチルの希釈剤の影響

TBP による溶媒抽出では有機相の粘度を下げ, また水相との比重差を大きくして両相への分離性をよくするために種々の有機溶媒で希釈されて行なわれる¹⁰⁾。しかし希釈剤として用いる有機溶媒の種類によつて硝酸や硝酸ウラニルの分配係数が大きく影響されるので同時に熱力学的値も変化すると考えられる。したがつてまず 11 種類の希釈剤についてそれらの影響を調べた。表 6-3 および表 6-4 は 0.15 M-TBP-希釈剤を用い, 1.0 M 硝酸水溶液から硝酸または硝酸ウラニルを抽出した場合の値である。アルコール, エーテル, ケトン, エステルなどのようにそれ自身硝酸および硝酸ウラニルを抽出するものはその量だけ差し引いた。 ΔF , ΔH は希釈剤によつて大きく変

表 6-3 0.15 M-TBP-希釈剤による硝酸の抽出の熱力学的値 (水相のイオン強度 1.0, 25 °C)

希釈剤	ΔF_H	ΔH_H	ΔS_H	ΔC_{pH}
クロロホルム	1890	2400	1.80	-44
四塩化炭素	1160	848	-1.05	-24
ベンゼン	909	-96.0	-3.37	-14
クロルベンゼン	850	-224	-3.60	-13
シクロヘキサン	778	-626	-4.71	-8.9
灯油	814	-690	-5.05	-9.7
酢酸イソアミル	626	-730	-4.55	-6.9
ヘキサン	786	-784	-5.26	-7.7
オクチルアルコール	1090	-2060	-10.6	-44
イソプロピルエーテル	229	-2090	-7.79	10
イソブチルメチルケトン	809	-10600	-38.4	65

表 6-4 0.15M-TBP-希釈剤による硝酸ウラニルの抽出
の熱力学的値（水相のイオン強度 1.0, 25 °C）

希 釈 剤	ΔF_U	ΔH_U	ΔS_U	ΔC_{pU}
クロロホルム	264	-2200	-8.27	17
オクチルアルコール	-70.5	-2680	-9.26	34
四塩化炭素	-1880	-4340	-8.25	53
酢酸イソアミル	-1940	-4520	-8.66	63
クロルベンゼン	-2040	-4620	-8.69	65
イソプロピルエーテル	-2320	-4810	-8.36	71
イソブチルメチルケトン	-2090	-4820	-9.15	65
灯 油	-2460	-5230	-9.31	74
ベンゼン	-2440	-5410	-9.97	78
ヘキサン	-2400	-5830	-11.5	75
シクロヘキサン	-2660	-6440	-12.7	85

化し，一般に ΔF の大きい希釈剤ほど ΔH , ΔC_p は大きい傾向にある。そして ΔF_U , ΔH_U , ΔF_H などは希釈剤が飽和炭化水素の場合，他の希釈剤を用いたときより大きい値が得られるが，しかし ΔH_H では含酸素有機溶媒の方が飽和炭化水素より値が大きい。

硝酸と硝酸ウラニルの抽出の熱力学的値でいちじるしい差のあるのは ΔS である。 ΔS_U はヘキサン (-11.5 e.u.)，シクロヘキサン (-12.7 e.u.) の値が他の希釈剤に比べて少し大きいほかは希釈剤の種類にかかわらずほぼ一定の値 (-8.3 ~ -9.9 e.u.) であるが， ΔS_H は種類によつて変化する。しかしこの ΔS_H の場合でも同系統の希釈剤例えばベンゼンとクロルベンゼンまたはシクロヘキサン，灯油，ヘキサンの各系ではそれぞれ 3.37 ~ 3.60 e.u. および 4.71 ~ 5.26 e.u. とほとんど同じ大きさの値を示す。含酸素有機溶媒による影響は ΔS_H で顕著である。

iii) リン酸トリブチル濃度および水相のイオン強度の 0 への補外値

ii) の結果から ΔS_U は希釈剤による影響をほとんど受けないが ΔS_H は大きな影響を受けることがわかったが，それが有機相の活量係数の差によるものと考えられるので，つぎに希釈剤には一般によく使用されている四塩化炭素または灯油を選び，有機相の TBP 濃度および水相のイオン強度を 0 に

補外したときの値を求めた。

まず硝酸ウラニルの抽出では有機相の TBP 濃度として 0.72 M, 0.35 M, 0.15 M を用い, 水相のイオン強度を 0 に補外して図 6-1, 図 6-2, 図 6-3, 図 6-4 の補外値を得, つぎにその補外値を図 6-5 および図 6-6 に示すように有機相の TBP 濃度を 0 に補外する操作によつて求めた。また硝酸の抽出の熱力学的値の TBP 濃度および水相のイオン強度の 0 への補外値は同様に図 6-7 ~ 図 6-12 から求めた。その結果を表 6-5 に示す。 ΔS_U は表 6-4 の値とほとんど同じく希釈剤が四塩化炭素または灯油のいずれでも $-8.4 \sim -9.2$ e.u. であるが, ΔS_H には大きな差がある。このことより有機相中での硝酸ウラニルと TBP との結合は希釈剤によつてあまり影響を受けないが, 硝酸と TBP との水素結合では大きな影響を受けているものと考えられる。

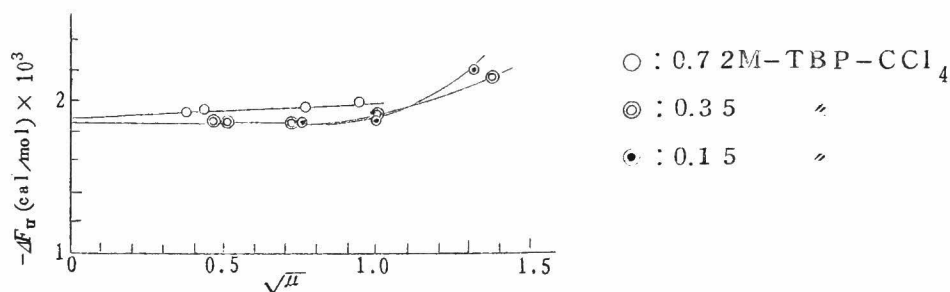


図 6-1 TBP- CCl_4 による $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の抽出の ΔF_U
 $\sqrt{\mu} \rightarrow 0$ に補外

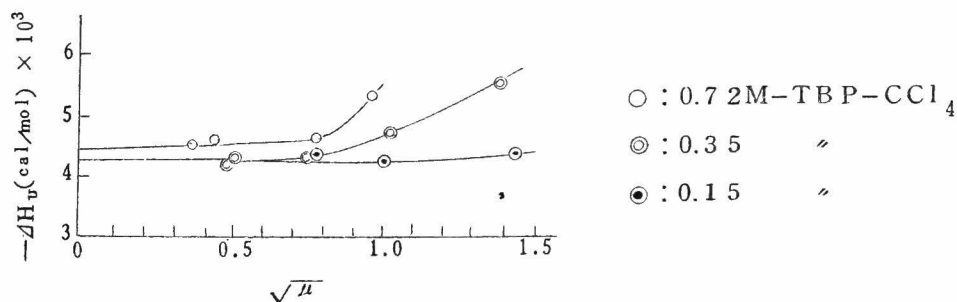


図 6-2 TBP- CCl_4 による $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の抽出の ΔH_U
 $\sqrt{\mu} \rightarrow 0$ に補外

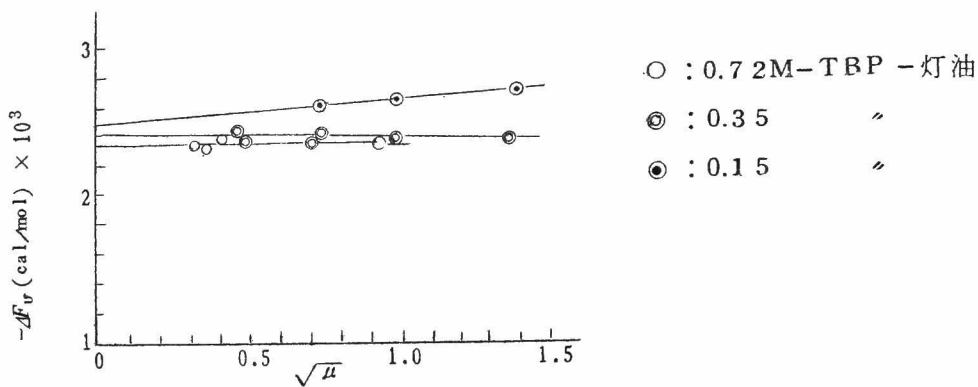


図 6-3 TBP-灯油による $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の抽出の ΔF_U
 $\sqrt{\mu} \rightarrow 0$ に補外

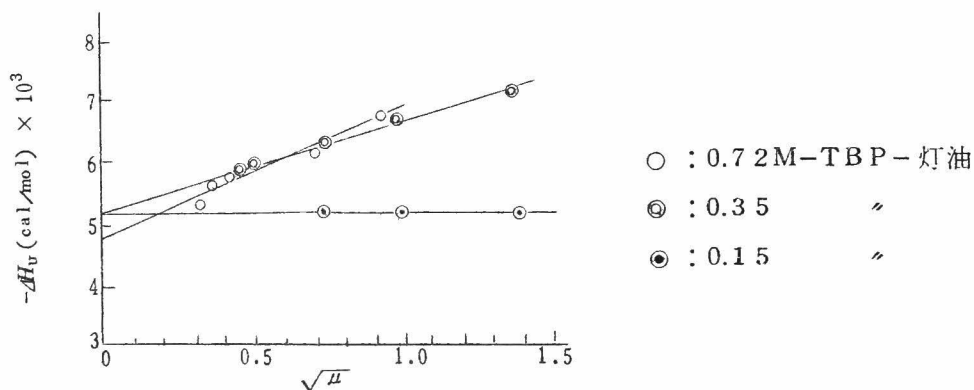


図 6-4 TBP-灯油による $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の抽出の ΔH_U
 $\sqrt{\mu} \rightarrow 0$ に補外

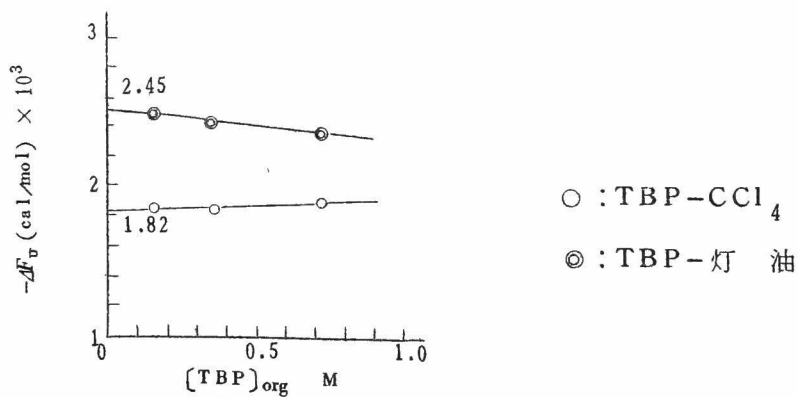


図 6-5 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の抽出の ΔF_U の $\sqrt{\mu} \rightarrow 0$ への補外値
 を $[\text{TBP}]_{\text{org}} \rightarrow 0$ に補外

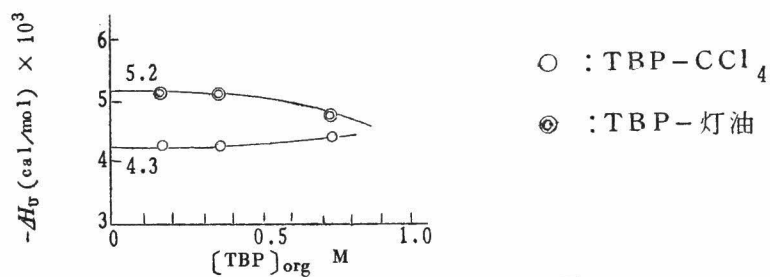


図 6-6 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の抽出の ΔH_U の $\sqrt{\mu} \rightarrow 0$ への補外
 値を $[\text{TBP}]_{\text{org}} \rightarrow 0$ に補外

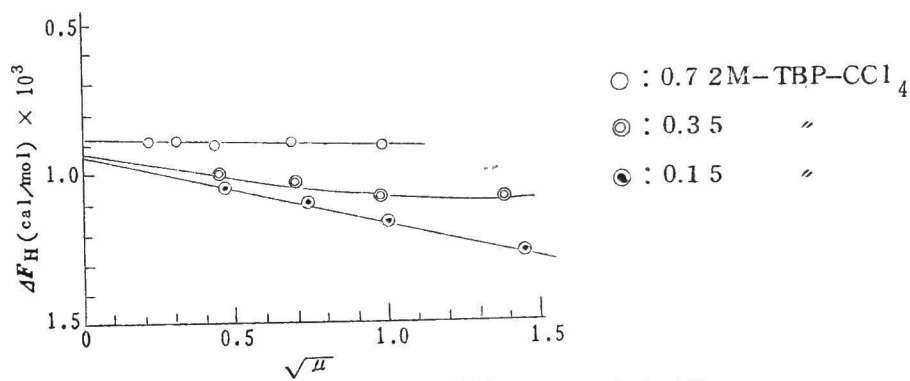


図 6-7 TBP-CCl₄ による HNO_3 の抽出の ΔF_H
 $\sqrt{\mu} \rightarrow 0$ に補外

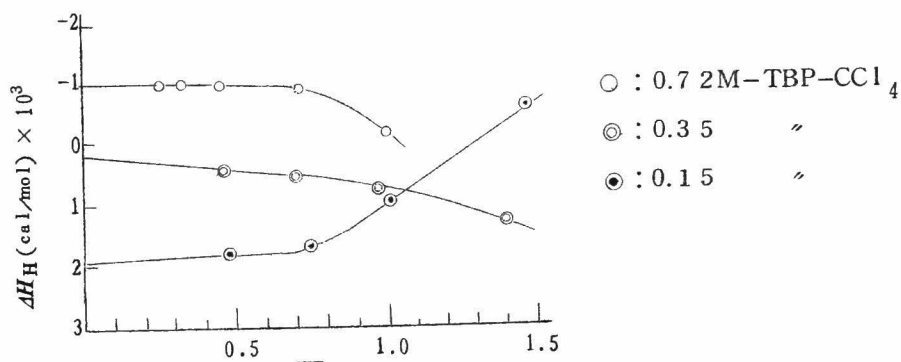


図 6-8 TBP-CCl₄ による HNO_3 の抽出の ΔH_H
 $\sqrt{\mu} \rightarrow 0$ に補外

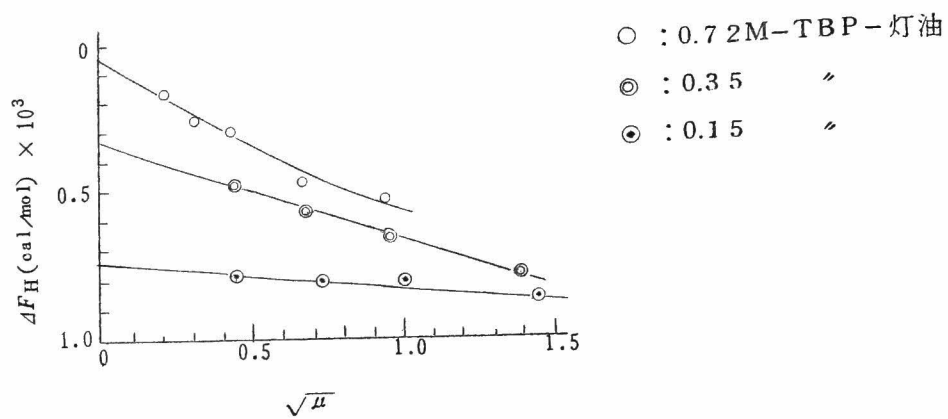


図 6-9 TBP-灯油による HNO_3 の抽出の ΔF_H
 $\sqrt{\mu} \rightarrow 0$ に補外

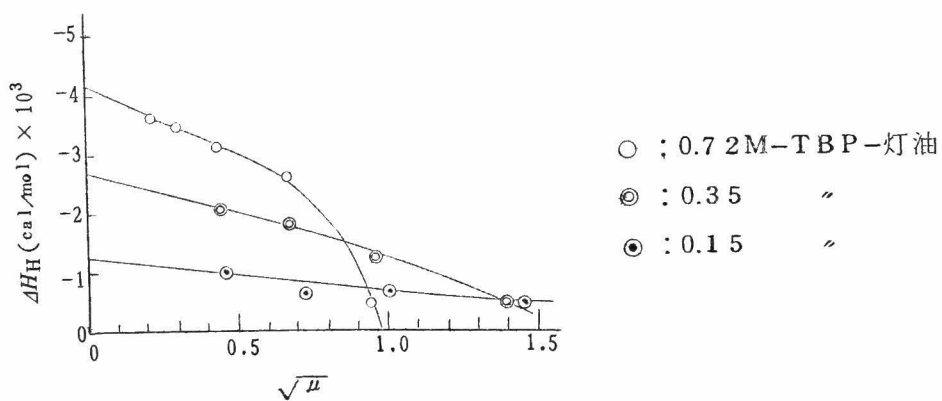


図 6-10 TBP-灯油による HNO_3 の抽出の ΔH_H
 $\sqrt{\mu} \rightarrow 0$ に補外

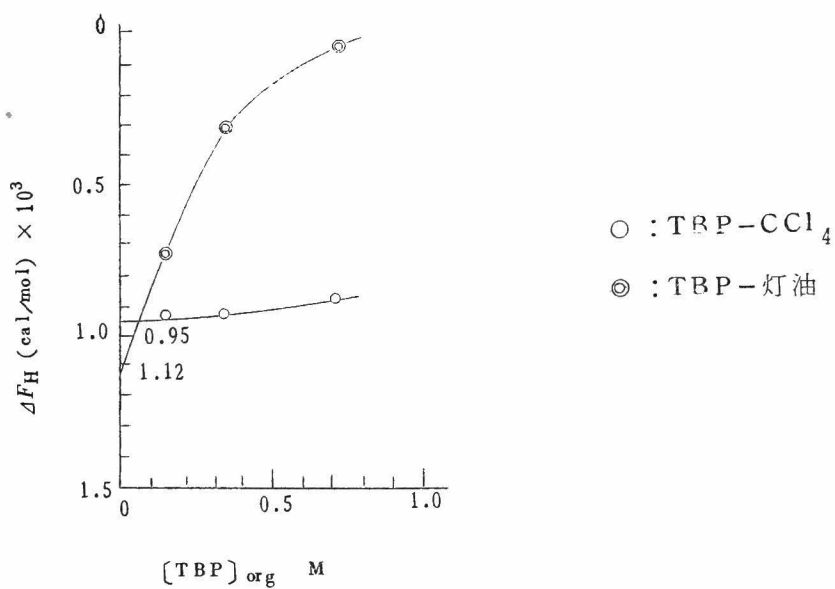


図 6-11 HNO₃ の抽出の ΔF_H の $\sqrt{\mu} \rightarrow 0$ への補外
 値を $[TBP]_{org} \rightarrow 0$ に補外

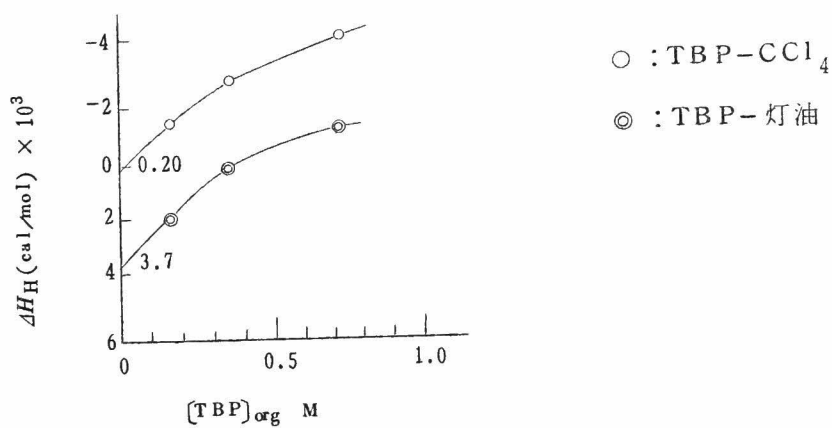


図 6-12 HNO₃ の抽出の ΔH_H の $\sqrt{\mu} \rightarrow 0$ への補外
 値を $[TBP]_{org} \rightarrow 0$ に補外

表 6-5 TBP 濃度および水相のイオン強度を 0 に補外
したときの熱力学的値 (25 °C)

	ΔF_U	K_U	ΔH_U	ΔS_U
TBP-四塩化炭素	-1820	21.8	-4300	-8.4
TBP-灯油	-2450	69.1	-5200	-9.2

	ΔF_H	K_H	ΔH_H	ΔS_H
TBP-四塩化炭素	950	0.20	3700	9.2
TBP-灯油	1120	0.15	200	-3.1

iv) 有機リン化合物による影響

ホスホリル基のリン原子に結合した 3 個のアルキル基を順次アルコキシ基や水素によつて置換していくと, その有機リン化合物抽出剤の硝酸ウラニルに対する抽出能が低くなることについてはすでに第 3 章で詳述した。しかし硝酸や硝酸ウラニルの抽出の熱力学的値についてはほとんど報告されていないので著者は有機リン化合物抽出剤として TBPO, BDBP, DBBP, TBP, DBHP を用い, 希釈剤に四塩化炭素または灯油を用いた場合の熱力学的値を求めた。その結果を表 6-6 ~ 表 6-9 に示す。 ΔF の大きい抽出剤ほど ΔH と ΔC_p が大きく, ΔH_U と ΔH_H とは図 6-13 に示すごとく TBPO を除いて直線関係にある。このことは ii) の TBP の希釈剤による影響においても見られることで硝酸ウラニルが抽出されやすい系では硝酸もまた抽出されやすいことを示す。

ΔS_U は有機リン化合物の種類にかかわらずほとんど一定であり, また希釈剤が四塩化炭素または灯油のいずれでも影響されない。これに対し, ΔS_H は希釈剤が同じであれば有機リン化合物の種類によつてあまり変化せずほとんど一定であるが, 希釈剤が四塩化炭素または灯油によつて大きく変わる。

大島⁴⁾は有機リン化合物による硝酸ウラニルの抽出の ΔS_U は抽出剤の種類によつてその値は異なるが, ΔH_U の大きさはほとんど同じであると報告している。しかし著者の得た結果では ΔH_U の値は抽出剤の種類によつて大きく変化するが, ΔS_U はほとんど同じ値を得た。そしてこの結果は TBP

表 6-6 硝酸ウラニルの抽出の熱力学的値

(0.15M-有機リン化合物-四塩化炭素, イオン強度 1.0, 25 °C)

有機リン化合物	ΔF_U	ΔH_U	ΔS_U	ΔC_{pU}
TBPO	-7700	-10700	-9.95	200
BDBP	-6320	-9030	-9.10	160
DBBP	-4260	-7220	-9.94	120
TBP	-1880	-4340	-8.25	53
DBHP	-1070	-3600	-8.45	42

表 6-7 硝酸ウラニルの抽出の熱力学的値

(0.15M-有機リン化合物-灯油, イオン強度 1.0, 25 °C)

有機リン化合物	ΔF_U	ΔH_U	ΔS_U	ΔC_{pU}
BDBP	-6610	-9630	-10.2	180
DBBP	-4620	-6930	-7.79	110
TBP	-2460	-5230	-9.31	74
DBHP	-1110	-3760	-8.72	45

表 6-8 硝酸の抽出の熱力学的値

(0.15M-有機リン化合物-四塩化炭素, イオン強度 1.0, 25 °C)

有機リン化合物	ΔF_H	ΔH_H	ΔS_H	ΔC_{pH}
TBPO	-973	-1430	-1.53	30
BDBP	9.2	-302	-1.04	-5.1
DBBP	552	121	-1.45	-4.1
TBP	1160	848	-1.05	-24
DBHP	1410	1110	-1.01	-30

表 6-9 硝酸の抽出の熱力学的値

(0.15M-有機リン化合物-灯油, イオン強度 1.0, 25 °C)

有機リン化合物	ΔF_H	ΔH_H	ΔS_H	ΔC_{pH}
BDBP	-263	-1540	-4.29	15
DBBP	393	-1220	-5.41	3.3
TBP	814	-690	-5.05	-9.7
DBHP	1290	-100	-4.66	-18

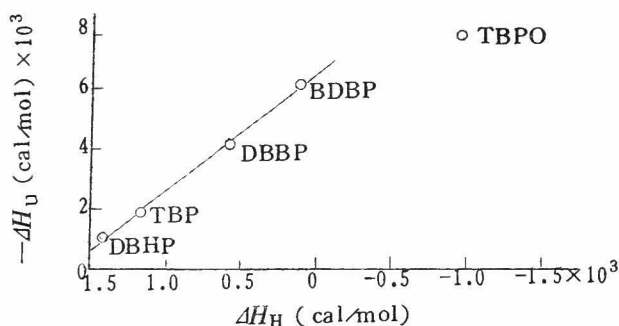


図 6-13 ΔH_U と ΔH_H との関係
(数値は表 6-6 と表 6-8 の値を用いた)

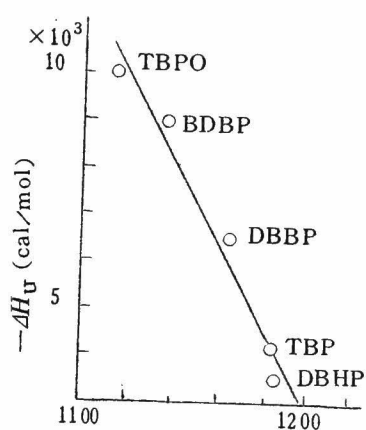
と DBBP について求めた Siddall III⁵⁾ の結果ともよく一致する。

V) 有機リン化合物のホスホリル基の伸縮振動数と ΔH との関係

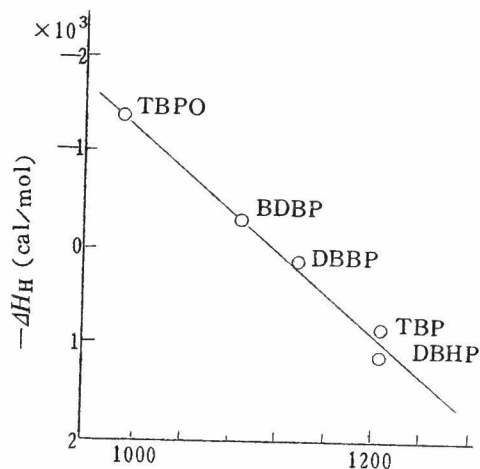
有機リン化合物の抽出能はホスホリル基の酸素の電子密度が高い方が大きい、その電子密度はホスホリル基の伸縮振動数 $\nu_{P=O}$ に対応している。したがって抽出剤の抽出能と $\nu_{P=O}$ を比較することは意味がある。

TBPO, BDBP, DBBP, TBP および DBHP などの $\nu_{P=O}$ の値はすでに多くの研究者によつて測定され、またそれらが硝酸または硝酸ウラニルと結合することによつてどれほどシフトするかについても報告されている。^{4,11~14)} 著者の測定結果はすでに表 3-3 に示した。

Burger¹⁵⁾ は種々の有機リン化合物の $\nu_{P=O}$ と硝酸ウラニルの分配係数との間に直線関係のあることを示している。しかしこの場合分配係数のかわりに熱力学的値 ΔH または ΔF の値を用いるのが適当と思われる。著者は ΔH_U または ΔH_H の値として 0.15 M-有機リン化合物-四塩化炭素によつて 1.0 M-硝酸水溶液から硝酸または硝酸ウラニルを抽出したときの表 6-6 または表 6-8 の値を用いてシフトしたのちの $\nu_{P=O}$ の値に対して図示した。その結果を図 6-14 および図 6-15 に示す。シフトしたのちの $\nu_{P=O}$ と ΔH との間にはよい直線関係がある。このとき表 6-6 と表 6-8 の ΔS_U と ΔS_H の値はそれぞれほとんど一定であるから ΔF に対しても同様に直線関係がみられる。



シフト後の $\nu_{P=O}$ cm^{-1}
 図 6-14 $UO_2(NO_3)_2$ と結合した抽出剤の $\nu_{P=O}$ と ΔH_U との関係 (数値は表 6-6 の値を用いた)



シフト後の $\nu_{P=O}$ cm^{-1}
 図 6-15 HNO_3 と結合した抽出剤の $\nu_{P=O}$ と ΔH_H との関係 (数値は表 6-8 の値を用いた)

6-4 結 言

本章においてはホスホリル基をもつた中性の有機リン化合物抽出剤としてトリブチルホスフィンオキシド (TBPO), ブチルジブチルホスフィンート (BDBP), ジブチルブチルホスホナート (DBBP), リン酸トリブチル (TBP) およびジブチル水素ホスホナート (DBHP) などによる硝酸および硝酸ウラニルの抽出の ΔF , ΔH , ΔS , ΔC_p を求めた。そしてつぎの結果を得た。

(1) TBP による抽出の ΔF と ΔH は TBP の希釈剤によつて大きく変化する, 一般に ΔF の大きい希釈剤ほど ΔH と ΔC_p は大きい。そして ΔF_U , ΔH_U , ΔF_H などは希釈剤が飽和炭化水素の場合他の希釈剤を用いたときより大きな値が得られるが, ΔH_H は希釈剤が含酸素有機溶媒の方が飽和炭化水素の場合より値が大きい。

(2) TBP による硝酸または硝酸ウラニルの抽出の熱力学的値においていちじるしい差のあるのは ΔS_U で、 ΔS_U は希釈剤の種類にかかわらずほぼ一定の値 $-8.3 \sim -9.9 \text{ e.u.}$ であるが、 ΔS_H は種類によつて大きく変化 ($1.8 \sim -38 \text{ e.u.}$) する。しかしこの ΔS_H の場合でも同系統の希釈剤、例えばベンゼンとクロルベンゼンまたはシクロヘキサン、灯油、ヘキサンの各系ではほとんど同じ大きさの値である。なお、希釈剤がエーテル、エステル、ケトンまたはアルコールでは ΔS_H の値はまったく異なる。

(3) TBP—四塩化炭素または TBP—灯油による抽出で有機相中の TBP 濃度および水相のイオン強度を 0 に補外したときの熱力学的値を求めた。その結果 ΔS_U は希釈剤が四塩化炭素または灯油のいずれでも $-8.4 \sim -9.2 \text{ e.u.}$ と大差ないが、 ΔS_H は四塩化炭素の場合が 9.2 e.u. 、灯油では -3.1 e.u. とまったく異なつた値を得た。このことから有機相中での硝酸ウラニルと TBP との結合では希釈剤による影響をあまり受けないが、硝酸と TBP との水素結合では大きな影響を受けていると考えられる。

(4) TBPO, BDBP, DBBP, TBP および DBHP による抽出の熱力学的値では ΔF の大きい抽出剤ほど ΔH と ΔC_p が大きく、また ΔS_U は抽出剤の種類にかかわらずほとんど一定であり、希釈剤が四塩化炭素または灯油のいずれでも影響されない。これに対して ΔS_H は希釈剤が同じであれば有機リン化合物の種類によらずほぼ一定であるが、希釈剤が四塩化炭素であるか灯油であるかによつて大きく変わる。

(5) 上記一連の有機リン化合物による抽出の ΔH_U と ΔH_H の間には直線関係がある。このことは硝酸ウラニルに対して抽出能の高い抽出剤は硝酸に対してもまた抽出能が高いことを示す。

(6) また一連の有機リン化合物による抽出の ΔH_U または ΔH_H と、抽出剤が硝酸ウラニルまたは硝酸と結合することによつてシフトしたのちのホスホリル基の伸縮振動数との間にも直線関係がある。このことはホスホリル基の酸素の電子密度の高い抽出剤ほど硝酸および硝酸ウラニルをよく抽出する能力があることを示す。

文 献

- 1) 西, 浅野 : 工化 66 1428 (1963)
- 2) Proceedings of the International Conference of the Peaceful Uses of Atomic Energy Vol. 7, 8, 9 (1956)
Vol. 3, 17 (1958)
- 3) K. Naito : Bull. Chem. Soc. Japan 33 363 (1960)
- 4) 大島 : 原子力学会誌 4 166 (1962)
- 5) T.H. Siddall III : J. Am. Chem. Soc. 81 4176 (1959)
- 6) 桑田 : 溶剂 (昭 15 年) 丸善
- 7) Y. Marcus : J. Phys. Chem. 65 1647 (1961)
- 8) Landolt - Börnstein, Physikalisch - Chemische Tabellen
Eg IIb S. 1119 (1931), Springer, Berlin
- 9) H.S. Harned, R.A. Robinson : Trans. Faraday Soc.
36 973 (1940)
- 10) 岡田, 西, 浅野 : 工化 62 516 (1959)
- 11) J.R. Ferraro : J. Inorg. Nucl. Chem. 10 319 (1959)
- 12) L.T. Bellamy, L. Beecher : J. Chem. Soc. 475 (1952)
- 13) L.W. Daasch, G.C. Smith : Anal. Chem. 23 853 (1951)
- 14) A.V. Nikolaev, S.M. Shubina : Russ. J. Inorg. Chem.
6 408 (1961)
- 15) L.L. Burger : J. Phys. Chem. 62 590 (1958)

第 7 章 リン酸トリブチルへの水の溶解¹⁾

7-1 緒 言

リン酸トリブチル (TBP) はそのホスホリル基が水と弱い水素結合をつくつて水を溶解するが、そのことは赤外線吸収スペクトルの測定結果からよく知られている。²⁾ 本章においては種々の希釈剤に希釈した TBP に水を溶解させ、その溶解量を測定して TBP への水の溶解機構を調べ、また水の溶解量から TBP の活量係数などを計算した結果について述べる。また核磁気共鳴吸収スペクトル(NMR)と赤外線吸収スペクトルによつて TBP の希釈剤の溶媒効果を検討した。

7-2 実験方法

水の TBP への溶解操作は第 1-2 節に述べた酸の抽出の場合と同様な操作によつた。TBP 中の水分はカールフィッシャー試薬による滴定によつて求めた。

また NMR 吸収スペクトルは日本電子製 40 Mc JNM-3 型高分解能核磁気共鳴吸収分光計によつて測定した。試料は種々の TBP モル分率のものを調製し、内径 3.3 cm のガラス管に入れ、二重管として外部規準に水を用い、ガラス管を回転させながら測定した。温度は 20 °C である。化学シフト δ はサイドバンド法により

$$\delta = \frac{H - H_{H_2O}}{H_{H_2O}} + \frac{2\pi}{3} (x_{vH_2O} - x_v)$$

から求めた。ここで H および H_{H_2O} は試料および水の共鳴磁場で第 2 項は体積磁化率の補正項である。なお TBP の体積磁化率はパスカル定数³⁾から計算した。

赤外線吸収スペクトルは第 1-2 節と同様な方法で測定した。

7-3 結果および考察

i) リン酸トリブチルへの水の溶解

四塩化炭素または灯油で希釈した種々濃度の TBP に水を溶解させると図 7-1 に示すように $\log[H_2O]_{org}$ と $\log[TBP]_{tot}$ との間には直線関係があり、また一定濃度の TBP 中に種々の水の活量の塩水溶液から水を溶解させると図 7-2 のごとく同様に直線関係が得られる。この場合水の活量の標準として 25 °C における純水の活量を 1 とおいて、水の活量を変化させるために種々の塩の飽和水溶液を用いた。硝酸カリウム： $a_{H_2O}=0.925$ ；塩化ナトリウム： $a_{H_2O}=0.753$ ；臭化ナトリウム： $a_{H_2O}=0.557$ ；塩化マグネシウム： $a_{H_2O}=0.331$ ⁸⁾。

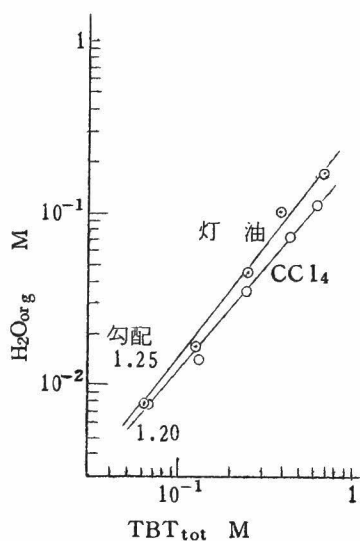


図 7-1 TBP 濃度の影響 25 °C

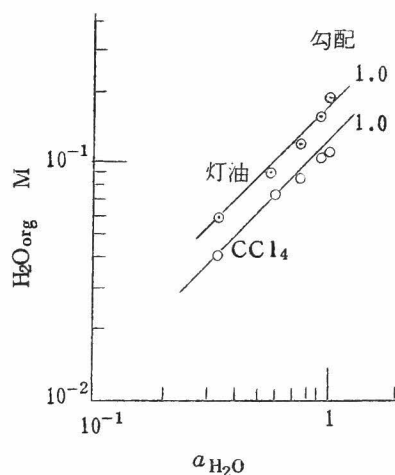
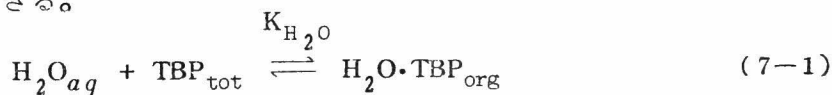


図 7-2 水の活量の影響
0.73M-TBP_{tot}

図 7-1 および図 7-2 の直線の勾配から TBP へ水が溶解する反応は TBP および水の反応次数がそれぞれ 1 とみなされることから次式で示すことができる。



(7-1) 式の平衡定数 K_{H_2O} は

$$K_{H_2O} = \frac{y_{H_2O} [H_2O \cdot TBP]_{org}}{y_s a_{H_2O} [TBP]_{tot}} \quad (7-2)$$

ここで $[TBP]_{tot}$ は遊離の状態で存在する TBP および水と結合した TBP との和，すなわち有機相の全 TBP 濃度である。また y_{H_2O} と y_s は有機相における $H_2O \cdot TBP_{org}$ と TBP_{tot} の活量係数である。

つぎに (7-2) 式から $K_{H_2O} \cdot y_s / y_{H_2O}$ の値を種々の TBP 濃度について計算すると図 7-3 のようになる。無限希釈の TBP 濃度においては y_{H_2O} と y_s の値はそれぞれ 1 とみなすことができるから同条件における K_{H_2O} を求めると灯油で希釈した場合 $K_{H_2O} = 0.11$ ，四塩化炭素で希釈した場合 $K_{H_2O} = 0.10$ なる値が得られた。なお，Whitney⁴⁾ は四塩化炭素で希釈した 0.3 M-TBP による K_{H_2O} の値として 0.15 なる値を報告しているが，その濃度における著者の結果と一致する。

このようにして K_{H_2O} を求めることができたので，つぎに (7-2) 式から四塩化炭素で希釈した TBP の y_s の値を計算した。この場合， $y_{H_2O} = 1$ として y_s を計算すると図 7-4 に示すごとくになる。第 4 章において硝酸の抽出平衡から求めた値とよく一致する。硝酸の抽出平衡から求めた値

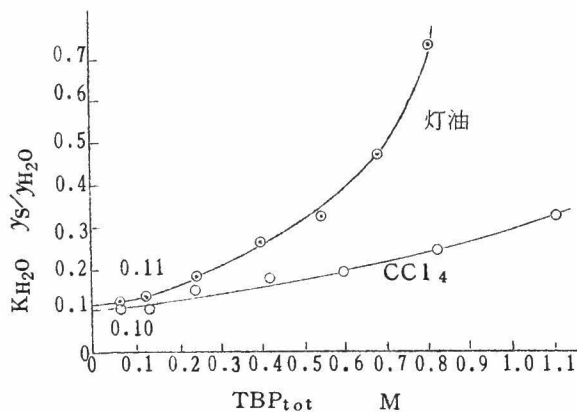


図 7-3 $K_{H_2O} \cdot y_s / y_{H_2O}$ の値

は硝酸濃度を 0 に補外して得た値であるので，この両者の値が一致することは予想されるものであり，このことから上の仮定 $y_{H_2O} = 1$ が常に成立ち，水と硝酸の抽出機構が類似していることを示すものである。

つぎに TBP の希釈剤によつて水の溶解量がいかに影響されるかを調べるために 11 種類の希釈剤で希釈

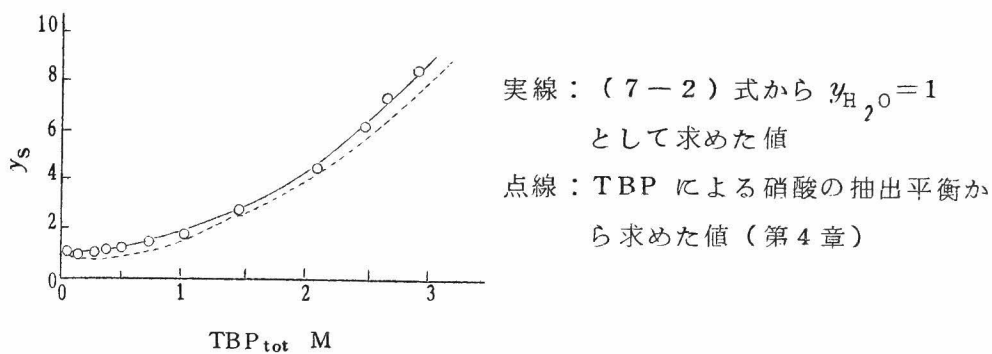


図 7-4 y_s の値

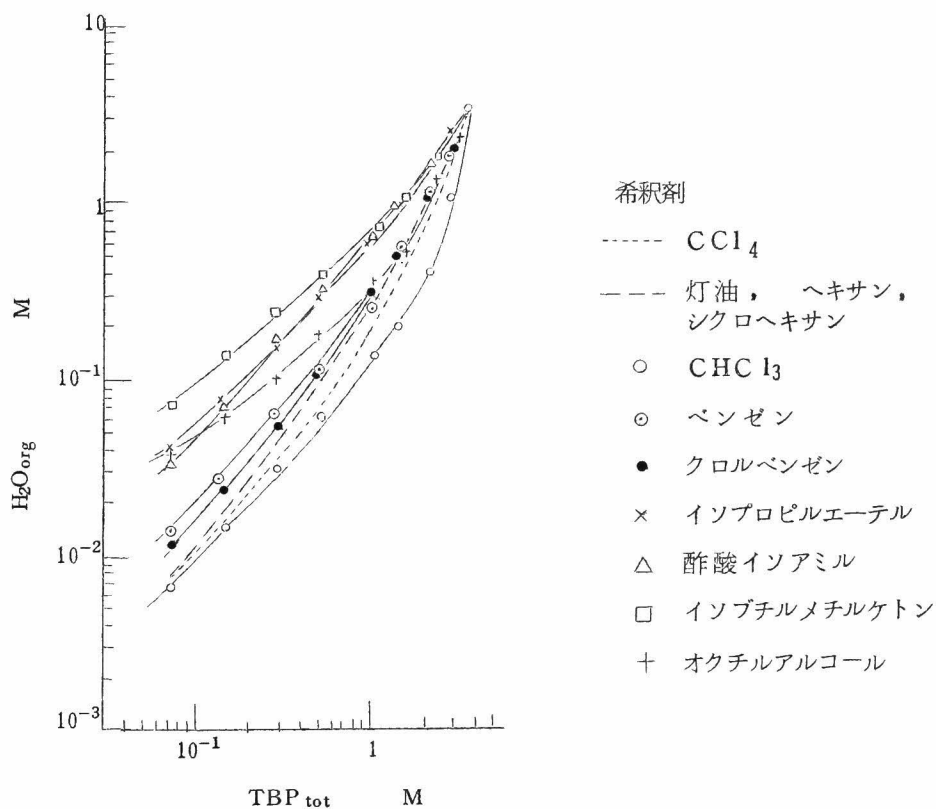


図 7-5 希釈剤の影響 25 °C

した種々濃度の TBP に水を溶解させその量を測定した。図 7-5 はその結果である。エーテル，エステル，ケトン，アルコール類を希釈剤とするときにはそれ自身にも水が溶解するのでその量だけ差し引いた。水の溶解量は希釈剤によつて異なり，含酸素有機溶媒を希釈剤とするとき水の溶解量は他の希釈剤の場合より多く，イソブチルメチルケトンを使用する場合は特に多い。またオクチルアルコールで希釈すると TBP 濃度の濃い間は炭化水素系希釈剤を使用した場合と同程度であるが，TBP 濃度が薄くなると急に溶解される水の相対量が多くなる。灯油，ヘキサン，シクロヘキサンの場合はほとんど差がない。またベンゼンとクロロベンゼンの場合は灯油などの場合より水の溶解量が多い。なおクロロホルムを希釈剤とするとき水の溶解量は一番少ない。

ii) 核磁気共鳴吸収スペクトル (NMR) および赤外線吸収スペクトルによるリン酸トリブチルの希釈剤効果の研究

上述のように TBP の希釈剤によつて水の溶解量が異なつたり，また前章で報告したように抽出の熱力学的値の異なるのは水，硝酸あるいは硝酸ウラニルと TBP および希釈剤との間に相互作用が存在するためである。著者はまず NMR を用いて TBP 濃度変化にもとづく希釈剤の水素の化学シフトを測定することにより TBP に対する希釈剤の影響を検討した。TBP の希釈剤効果を NMR によつて検討するには TBP のホスホリル基の ^{17}O を測定することが望ましいが，存在比も小さく ^{17}O の NMR 測定には限界があるので希釈剤の水素の化学シフトに着目することにした。実験に用いる希釈剤としてはその中に含まれる水素は化学的に等価でかつプロトン交換のないものが NMR 吸収スペクトルの解析が容易であり，クロロホルム，ベンゼンおよびシクロヘキサンの 3 種類を選んだ。その結果を表 7-1 に示す。

表 7-1 クロロホルム，ベンゼンおよびシクロヘキサンの TBP による希釈シフト ppm

	純溶媒 δ_1	TBP による無限希釈 δ_0	希釈シフト $\delta_1 - \delta_0$	希釈シフトの 補正值
クロロホルム	-2.49	-3.63	-1.14	-1.38
ベンゼン	-1.85	-2.54	-0.69	-0.22
シクロヘキサン	3.44	3.31	-0.13	-0.13

クロロホルムを TBP によつて無限希釈した場合 $\delta_1 - \delta_0 = -1.14 \text{ ppm}$ あるがクロロホルム自身会合しているのでシクロヘキサンに無限希釈することによつて会合による化学シフトを求めると $+0.24 \text{ ppm}^*$ あり，結局クロロホルムの希釈シフトは -1.38 ppm となる。またベンゼンをシクロヘキサンに無限希釈し，ベンゼンの磁化率の異方性にもとづく値を求めると -0.47 ppm^{**} あるからベンゼンの希釈シフトの大きさは -0.22 ppm となる。表 7-1 から TBP とクロロホルムの間には強い相互作用が存在し，また TBP とベンゼンまたはシクロヘキサンの間には相互作用がほとんど存在しないことがわかつた。

つぎに赤外線吸収スペクトルによつて TBP の希釈剤の溶媒効果を検討した。Geddes⁷⁾ は酢酸セルローズなどを種々の有機リン化合物に溶解させた場合の分子間の相互作用を研究するために赤外線吸収スペクトルの変化を測定している。そこで著者は TBP をベンゼン，イソプロピルエーテル，四塩化炭素，クロロホルムおよびオクチルアルコールに希釈して TBP のホスホリル基の伸縮振動数 $\nu_{\text{P=O}}$ を測定した。その結果を表 7-2 に示す。NMR の結果分子間に強い相互作用の存在するクロロホルムの場合， $\nu_{\text{P=O}}$ の値は 12 cm^{-1} 長波長にシフトし，またクロロホルムと同様に TBP のホスホリル基と水素結合すると考えられるオクチルアルコール中では 14 cm^{-1} シフトしており，TBP とこれら希釈剤との間には強い相互作用の存在を知ることができる。なお，ベンゼン，イソプロピルエーテルあるいは四塩化炭素と TBP との間の相互作用は赤外線吸収スペクトルの吸収線のシフトとし

表 7-2 希釈剤中での TBP の $\nu_{\text{P=O}}$ (50 容量%)

希 釈 剤	$\nu_{\text{P=O}}$
TBP のみ	1284 cm^{-1}
ベンゼン	1284
イソプロピルエーテル	1284
四塩化炭素	1280
クロロホルム	1272
オクチルアルコール	1270

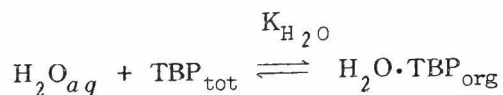
* Korineck⁵⁾ は $+0.27 \text{ ppm}$ なる値を報告している。

** Zimmerman⁶⁾ は -0.34 ppm なる値を報告している。

てはつきり認めることができなかった。

7-4 結 言

本章においては TBP に水が溶解する反応は



で示されることを明らかにし、平衡定数 $K_{\text{H}_2\text{O}}$ を求め、それから四塩化炭素中における TBP の活量係数を計算した。そしてその値が第 4 章において硝酸の抽出平衡から求めた値とよく一致することを明らかにした。

また NMR および赤外線吸収スペクトルによつて TBP の希釈剤による溶媒効果を検討し、TBP とクロロホルムまたはオクチルアルコールとの間には強い相互作用の存在することを明らかにした。

文 献

- 1) M. Asano, T. Nishi : Technical Reports of the Engineering Research Institute, Kyoto Univ. に投稿中
- 2) K. Alcock, S.S. Grimly, T.V. Healy, J. Kennedy, H.A.C. McKay : Trans. Faraday Soc., 52 39 (1956)
- 3) J.A. Pople, W.G. Schneider, H.J. Bernstein : High-resolution Nuclear Magnetic Resonance p.18 (1959), McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, London
- 4) D.C. Whitney, R.M. Diamond : J. Phys. Chem., 67 209 (1963)
- 5) G. Korinek, W.G. Schneider : Can. J. Chem., 35 1157 (1957)
- 6) J.R. Zimmerman, M.R. Foster : J. Phys. Chem., 61 282 (1957)
- 7) A.L. Geddes : ibid 58 1062 (1954)

- 8) E.B. Conway : Electrochemical Data p.37 (1952),
Elsevier Publishing Co., Amsterdam, London, New
York

第 8 章 リン酸トリブチル溶媒抽出法による ウランとトリウムの分離^{1,2)}

8-1 緒 言

リン酸トリブチル (TBP) を用い金属化合物を相互に抽出分離する研究は原子力工業の方面において特に発達し、核燃料の鉱石からの抽出や再処理に応用され、1955 年および 1957 年ジュネーブで開催された原子力平和利用会議においても多くの研究^{3,4)}が発表されている。しかるにこれらの研究では TBP はそのまま使用されるか、または灯油あるいは四塩化炭素で希釈されて用いられ、TBP の希釈剤の種類によつてウラン化合物やトリウム化合物の分配係数 (K_d) や両者の分離係数 (β) がいかに影響されるかについては総合的な研究が行なわれていない。ゆえに著者は希釈剤の種類によつて TBP の抽出剤としての作用がどのように変化するかを調べ、特に含酸素有機溶媒であるイソプロピルエーテルを希釈剤とした場合を灯油、四塩化炭素で希釈した場合と比較して検討を加えた。

8-2 実験方法

抽出操作は第 1-2 節および第 2-2 節と同じである。抽出容器には前章まで使用したものより容量の大きい 120 ml の活栓目盛付ガラス円筒 (内径 3.5 cm, 高さ 13.5 cm) を用い、TBP 有機相と水溶液相はそれぞれ 50 ml ずつを使用した。 β の値は硝酸ウラニルと硝酸トリウムの分配係数 K_{dU} と K_{dTh} を求め $\beta = K_{dU}/K_{dTh}$ から計算した。

ウランおよびトリウムの定量は、まず酸性溶液から飽和シュウ酸溶液でトリウムのみを選択的に沈殿させ、ろ過洗浄後強熱して ThO_2 として秤量した。またロ液中のウランは過塩素酸でロ液中に存在するシュウ酸を破壊して硫酸塩にかえてからジョーンズ還元器で U^{4+} とし、これを標準過マンガン酸カリウム溶液で滴定して測定した。有機相のウランとトリウムは炭酸アンモニウム溶液と水で 2 回ずつ逆抽出してから同様に定量した。比重は 1.4 ml の比重ビンを用い 25 °C で求め、粘度はオストワルド粘度計で測定した。有機

相と水相への分離性は上記のガラス円筒の回転ふりまぜを停止した後，上下両相に分離するに要する時間であらわした。

8-3 結果および考察

i) 希釈剤による影響

TBPを抽出剤に用いるときTBPは比重が水のそれと非常に近く，また粘度も高いところから通常他の有機溶媒で希釈して水相との比重差を大きくし，かつ粘度を下げて両相への分離性をよくする工夫が加えられている。しかし希釈剤として用いる有機溶媒の種類によつて Kd_U や Kd_{Th} が大きく影響されると考えられるのでまず，芳香族炭化水素，ケトン，エステル，エーテル，アルコール，鎖状炭化水素，ハロゲン化炭化水素など18種類の希釈剤を用いて，それらの抽出におよぼす影響を調べた。表8-1はふりまぜ前のTBP濃度を0.73Mとし，3.0Mの硝酸水溶液から硝酸ウラニルと硝酸トリウムを抽出した場合の結果である。

ベンゼン，トルエン，キシレン，灯油，四塩化炭素で希釈するときとはともに大きな Kd_U と Kd_{Th} の値が得られると同時に灯油を除いて β の値も大きい。ケトン，エステル，エーテル，アルコール類で希釈する場合は前記の酸素を含まない希釈剤にくらべて Kd の値が小さく，とくにアルコール類では小さい。また極性の大きいクロロホルムの場合もその値が小さい。ところが同じ含酸素有機溶媒でもエーテル類では表8-1から明らかなように比較的大きな β の値が得られ，本研究の目的とするウランとトリウムのTBP溶媒抽出分離のさいの希釈剤として十分使用できる可能性がある。またエーテル類で希釈すると他の溶媒で希釈した場合にくらべて有機相の粘度をもつともよく下げることができ，かつ分離性を向上する利点がある。

以上の理由から本実験においてはハロゲン化炭化水素として四塩化炭素を選び，また含酸素有機溶媒の中から適当な沸点を有するエーテルとしてイソプロピルエーテルを用い，これを従来から使用されている灯油の場合と比較検討した。

ii) リン酸トリブチル濃度の影響

有機相のTBP濃度によつて硝酸ウラニルと硝酸トリウムの抽出がいかに

表 8-1 TBP の希釈剤の種類による影響 25 °C

0.73M-TBP-希釈剤	3.0M-HNO ₃ aq					Kd _U	Kd _{Th}	β
	平 衡 後		両相の 比重差	有機相 の粘度	相の分 離時間			
	容 積							
	有機相	水相						
	ml	ml		c.p.	sec			
ベンゼン	51.8	48.2	0.143	0.808	28	21.6	0.548	39
トルエン	52.0	48.0	0.179	0.786	31	20.3	0.481	42
キシレン	51.8	48.2	0.183	0.876	36	20.4	0.439	46
イソブチルメチルケトン	52.4	47.6	0.198	0.997	25	4.13	0.216	19
酢 酸 エチル	51.0	49.0	0.103	0.859	47	4.34	0.446	10
酢 酸 イソアミル	51.9	48.1	0.173	1.11	34	5.15	0.154	34
エチルエーテル	48.3	51.7	0.230	0.565	11	5.74	0.248	23
イソプロピルエーテル	52.2	47.8	0.280	0.637	19	5.03	0.146	35
ブチルエーテル	52.0	48.0	0.265	0.888	25	8.05	0.254	32
ブチルアルコール	58.0	42.0	0.156	3.27	190	0.430	0.0767	5.6
イソブチルアルコール	53.9	46.1	0.174	3.57	100	0.368	0.0387	9.5
アミルアルコール	55.8	44.2	0.198	3.65	40	0.372	0.0306	12
イソアミルアルコール	56.0	44.0	0.201	3.98	70	0.448	0.0473	10
オクチルアルコール	53.0	47.0	0.229	6.01	43	0.402	0.0314	13
ヘキサノ	51.9	48.1	0.320	0.532	12	13.9	0.527	26
灯 油	51.9	48.1	0.233	1.56	36	14.3	0.960	15
四塩化炭素	52.1	47.9	0.392	1.19	29	15.1	0.550	28
クロロホルム	51.0	49.0	0.272	0.889	90	1.29	0.0397	33

表 8-2 有機相の TBP 濃度の影響 25 °C

TBP _{org} 濃度	3.0M-HNO ₃ aq								
	イソプロピルエーテル			灯 油			四塩化炭素		
	Kd _U	Kd _{Th}	β	Kd _U	Kd _{Th}	β	Kd _U	Kd _{Th}	β
0.073M	0.0963	0.0361	2.7	0.473	0.0381	12	0.354	0.0141	25
0.37	1.57	0.0821	19	7.31	0.308	24	6.33	0.224	28
0.73	5.05	0.146	35	14.3	0.960	15	15.1	0.550	28
1.46	13.2	0.550	24	22.1	2.60	8.5	23.0	2.19	11
2.20	23.1	0.982	23	27.2	5.38	5.0	28.1	4.61	6.1
2.94	27.2	3.05	8.9	30.1	7.25	4.1	34.2	6.90	5.0

影響されるかを調べ、 β に対する影響を検討した。表8-2は3.0 Mの硝酸水溶液から硝酸ウラニルと硝酸トリウムを抽出した場合のTBP濃度の影響を示したものである。実際にウランとトリウムとを抽出分離するときには β の値の最大の条件で行なうことが望ましい。TBP濃度によつて β の値は異なるが希釈剤のいかんを問わず0.37~0.73 M-TBP濃度の場合に β の値はもつとも大きい。したがつてつぎの実験では有機相のTBP濃度を0.73 Mとし、水相の硝酸濃度の影響を調べた。

iii) 硝酸濃度の影響

表8-3は0.73 M-TBPによつて硝酸ウラニルと硝酸トリウムを抽出した場合の水相の硝酸濃度の影響を調べた結果である。いずれの希釈剤でも水相の硝酸濃度が1~3 Mのところでは β の値がもつとも大きくなる。そして3種類の希釈剤のなかでイソプロピルエーテルがより大きな β の値を与えた。

またイソプロピルエーテル、灯油、あるいは四塩化炭素に希釈した0.73 M-TBPを用いるとき、水相の硝酸濃度が平衡後の有機相の容積変化、粘度、両相の比重の差、両相への分離性などにおよぼす影響についてはそれぞれ図8-1~図8-4に示した。

容積変化は3.0 M以下の硝酸濃度では希釈剤による影響は少ない。またイソプロピルエーテルを希釈剤に用いると有機相の粘度をもつとも下げるこ

表8-3 水相の硝酸濃度の影響 25 °C

HNO ₃ 濃度	0.73 M-TBP _{org}								
	イソプロピルエーテル			灯 油			四 塩 化 炭 素		
	Kd _U	Kd _{Th}	β	Kd _U	Kd _{Th}	β	Kd _U	Kd _{Th}	β
0.20M	0.217	0.051	14	0.370	0.022	17	0.289	0.022	13
0.50	0.945	0.031	30	1.45	0.0805	18	0.931	0.050	19
1.0	2.28	0.050	46	5.03	0.211	24	4.01	0.121	33
3.0	5.05	0.146	35	14.3	0.960	15	15.1	0.550	28
5.0	5.33	0.226	24	23.0	1.17	20	25.0	0.861	29
7.0	5.81	0.307	19	24.0	1.14	21	28.1	1.02	27
9.0	5.49	0.389	14	14.0	1.11	13	18.1	0.683	27
11.0	4.35	0.503	8.6	8.12	1.08	7.5	15.6	0.579	27

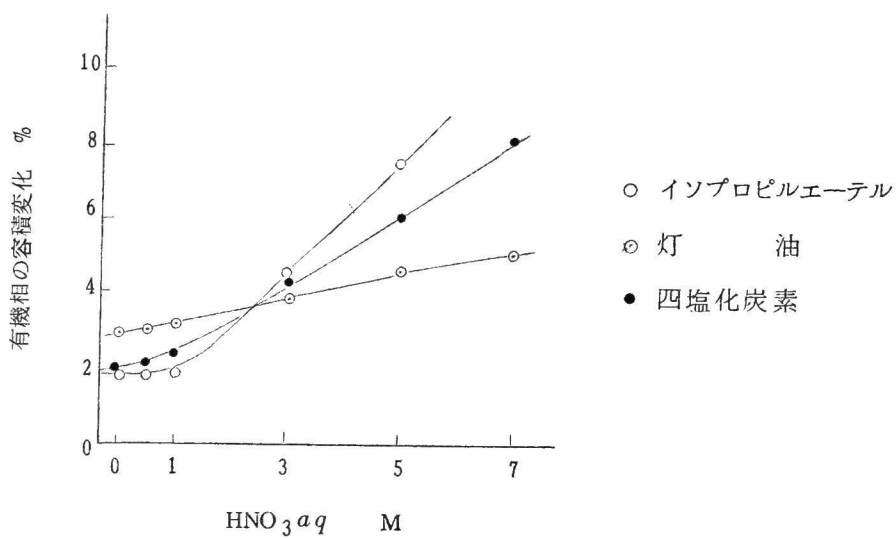


図 8-1 平衡後の有機相の容積変化

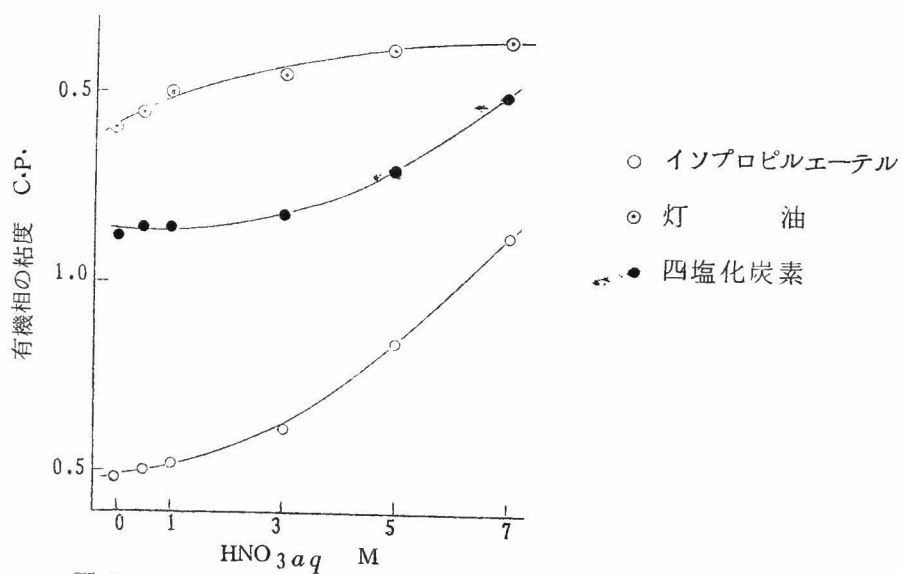


図 8-2 平衡後の有機相の粘度

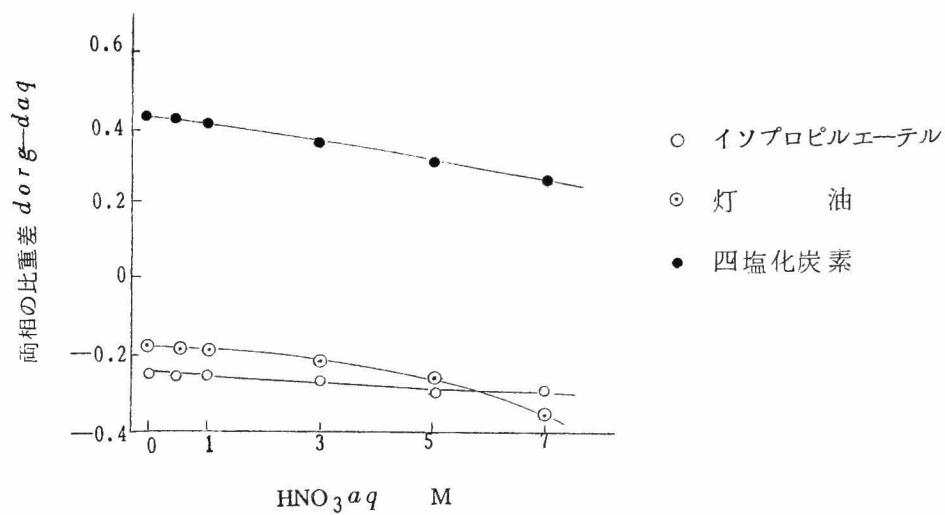


図 8-3 平衡後の両相の比重差

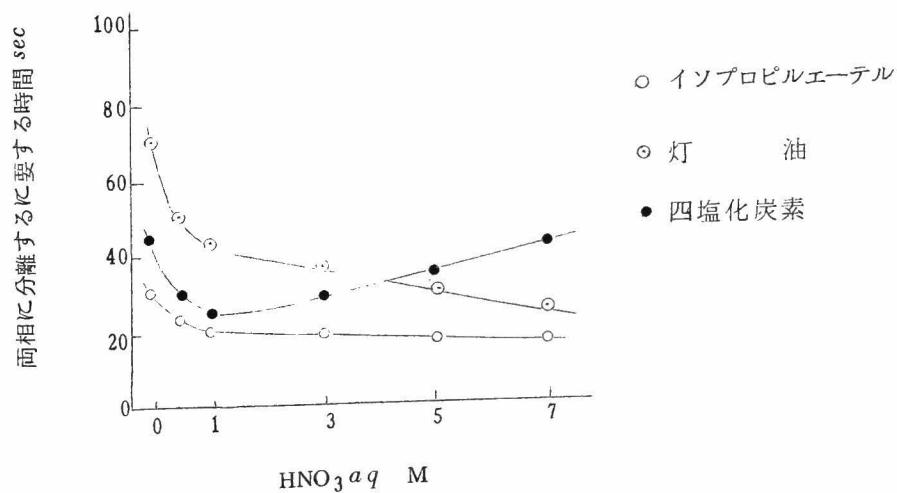


図 8-4 平衡後両相に分離するに要する時間

ができ，両相への分離性もすぐれ他の希釈剤にくらべてすぐれた性質を持っていると考えられる。比重差は四塩化炭素を用いた方が大きいがしかしそれは水相より比重の大きい希釈剤であり，TBP濃度の濃い有機相を用いる場合にはかえって比重差が小さくなり，分離性がいちじるしく悪くなる。

iv) 抽出温度の影響

以上の結果から 0.73 M-TBP を用いて 3.0 M の硝酸水溶液から硝酸ウラニルと硝酸トリウムを抽出した場合の温度の影響を調べた。表 8-4 はその結果で K_d は温度が低いほど大きく，また β の値も温度の低い方がわずかに大きくなる傾向がみられる。

表 8-4 抽出温度の影響 25 °C

抽出温度	0.73 M-TBP _{org} イソプロピルエーテル			3.0 M-HNO _{3aq} 灯 油			四塩化炭素		
	K_{d_U}	$K_{d_{Th}}$	β	K_{d_U}	$K_{d_{Th}}$	β	K_{d_U}	$K_{d_{Th}}$	β
5 °C	6.90	0.259	27	231	1.17	20	30.1	0.808	37
15	6.31	0.239	26	18.9	1.07	18	24.9	0.616	40
25	5.05	0.146	35	14.3	0.960	15	15.1	0.550	28
35	4.49	0.198	23	13.1	0.807	16	13.1	0.451	29
45	3.53	0.158	22	8.91	0.723	12	9.22	0.321	29

v) 塩析剤および他の陰イオンの影響

水相に塩析剤として硝酸の他に種々の硝酸塩を加え， K_d を大きくすることが行なわれている。本節では硝酸-硝酸塩の塩析効果を検討した。表 8-5 は水相の硝酸濃度を 1.0 M とし，これにそれぞれ 1 価，2 価，3 価の金属の硝酸塩を加えて全硝酸イオン濃度をいずれも 3.0 M とした水溶液から 0.73 M-TBP によつて硝酸ウラニルと硝酸トリウムを抽出した場合の結果である。3 価のアルミニウムや鉄の硝酸塩は 2 価，1 価のものより塩析効果が大きく，これらの添加により硝酸ウラニルや硝酸トリウムの抽出はいちじるしくよくなる。

硝酸水溶液からイソプロピルエーテルで希釈した TBP によつて抽出実験を行なうと硝酸トリウムの抽出は他の希釈剤の場合にくらべて $K_{d_{Th}}$ の値が

表 8-5 塩析剤および他の陰イオンの影響 25 °C

		0.73M-TBP _{org}								
		イソプロピルエーテル			灯 油			四塩化炭素		
HNO ₃ _{aq}	塩析剤	Kd _U	Kd _{Th}	β	Kd _U	Kd _{Th}	β	Kd _U	Kd _{Th}	β
1.0M	—	2.28	0.050	46	5.03	0.211	24	4.01	0.121	33
3.0	—	5.05	0.146	35	14.3	0.960	15	15.1	0.550	28
1.0	2.0M -NH ₄ NO ₃	13.2	0.301	44	20.7	0.868	24	25.7	0.320	80
1.0	2.0 M-NaNO ₃	10.4	0.493	36	18.5	1.45	13	29.3	0.474	52
1.0	2.0M -KNO ₃	7.81	0.186	42	10.0	0.490	20	9.33	0.134	70
1.0	1.0M -Zn(NO ₃) ₂	14.9	0.925	16	35.0	2.31	15	36.0	0.927	30
1.0	1.0M -Ca(NO ₃) ₂	11.7	0.536	22	23.3	1.31	16	28.7	0.563	51
1.0	1.0M -Mg(NO ₃) ₂	15.0	0.865	17	22.4	1.93	12	33.1	1.02	33
1.0	0.67M-Al(NO ₃) ₃	16.1	0.950	17	36.9	2.56	14	38.3	1.09	35
1.0	0.67M-Fe(NO ₃) ₃	15.0	0.934	16	32.2	2.83	11	34.3	1.05	34
陰イオン										
3.0	1.0M -NH ₄ Cl	2.29	0.119	19	7.05	0.589	12	11.6	0.337	35
3.0	1.0M-(NH ₄) ₂ SO ₄	0.939	0.001	1000	2.60	0.002	1000	2.95	0.004	700
3.0	1.0M-(NH ₄) ₂ HPO ₄	0.0321	nil		0.086	nil		0.267	nil	

小さいが塩析剤を加えると四塩化炭素で希釈した場合と同程度までに Kd_{Th} を大きくすることができる。

つぎに他の陰イオンの影響を検討するために水相の硝酸濃度を 3.0 M とし、これに塩酸，硫酸，リン酸の各アンモニウム塩をそれぞれ 1.0 M 含む水溶液を用いて抽出を試みた。塩素イオンの存在は Kd の値を多少低下させるだけであるが，リン酸イオンは大きな妨害を示し，水相中に抽質のリン酸塩の沈殿ができて，硝酸トリウムはほとんど抽出されない。また硫酸イオンの存在によつて硝酸トリウムの抽出は非常に少なくなる。

なお塩析剤を使用すると β は 3 価，2 価，1 価の順に大きな値となり，塩析剤の塩析効果と β は大体逆の関係にある。すなわちウランまたはトリウムの抽出という面からは 3 価の金属の硝酸塩塩析剤を使用することが有効であ

り，両者の分離には 1 価の金属の硝酸塩または硫酸イオンの使用が効果的であると考えられる。

つぎに種々の濃度の硫酸イオンを含む水溶液からの抽出について検討した。表 8—6 には 3.0 M の硝酸と種々濃度の硫酸アンモニウムとを含む水溶液から 0.73 M—TBP によつてウランとトリウムを抽出した場合の結果を示す。この場合有機相に抽出される陰イオンはいつでも硝酸イオンだけである。水相に硫酸アンモニウムが存在すると Kd_U の減少にくらべて Kd_{Th} の減少が極めていちじるしく，したがつて β の値は非常に大きくなる。硝酸ウラニルと硝酸トリウムを TBP 溶媒抽出法によつて分離しようとする場合には水相に硫酸イオンを添加すると特に有効であることがわかつた。

表 8—6 硫酸イオン濃度の影響 25 °C

		0.73M—TBP _{org}								
		イソプロピルエーテル			灯 油			四塩化炭素		
HNO _{3aq}	SO ₄ ²⁻ _{aq}	Kd _U	Kd _{Th}	β	Kd _U	Kd _{Th}	β	Kd _U	Kd _{Th}	β
3.0 M	0.2 M	3.94	0.007	600	12.7	0.169	75	16.6	0.115	140
3.0	0.5	210	0.002	1000	4.74	0.043	110	5.49	0.033	170
3.0	1.0	0.939	0.001	1000	2.60	0.002	1000	2.95	0.004	700
3.0	1.2	0.850	nil		2.58	0.001	3000	2.68	0.002	1000
3.0	1.5	0.575	nil		1.49	nil		1.62	nil	
3.0	1.8	0.312	nil		1.08	nil		1.09	nil	

実際に TBP の希釈剤に何を选ぶかという問題は非常に重要なことである。すでに述べたようにウランまたはトリウムの抽出だけを問題にするならば炭素を含まない溶媒，たとえば灯油や四塩化炭素などが有効である。これに対しウランとトリウムの抽出分離の目的には大きな β の値の得られる希釈剤を使用することが望ましい。灯油で希釈すると他の希釈剤にくらべて β の値が小さくなるのでイソプロピルエーテルや四塩化炭素で希釈した方が有効な成績を示し，特にイソプロピルエーテルが有効であつて有機相の粘度を下げ，両相が分離しやすくなる。かつこの場合 TBP 濃度が濃くなつても両相への分離性がすぐれている。その他，希釈剤としては沸点，引火性などの物理的

性質も考慮する必要がある。四塩化炭素は比重の大きい希釈剤であつて引火性はないが沸点は灯油ほど高くない。灯油とイソプロピルエーテルは引火性である。しかし β が低温で大きく低温での抽出操作が有利であることなどを考えると希釈剤としてはイソプロピルエーテルが良いように考えられる。

8-4 リン酸トリアルキルによる分離

溶媒抽出法によつて金属化合物を分離する場合使用する抽出剤は一定の金属化合物に対してすぐれた選択性を有することが望まれる。たとえばウランのみまたはトリウムのみを選択的に抽出する性質を有する抽出剤を発見することが望まれるが、一般にはウランを抽出することのできる抽出剤はトリウムも抽出する性質がある。しかしながら抽出剤の種類によつてウランまたはトリウムに対する選択性には差があると考えられるから、つぎに第3章で報告した6種類のリン酸トリアルキルを用いて両者の抽出分離の可能性を検討した。表8-7は灯油に希釈した0.73Mのリン酸トリプロピル(TPP), リン酸トリスプロピル(TIPP), TBP, リン酸トリスブチル(TIBP), リン酸トリアミル(TAP), リン酸トリスアミル(TIAP)などによつて種々濃度の硝酸水溶液から硝酸ウラニルと硝酸トリウムを抽出した場合の結果である。アルキル基が短いほど β の値が大きくなる傾向がある。特に検討した6種類のリン酸トリアルキルのなかではTIPPを用いた場合もつとも大きな β の値が得られた。すなわちリン酸トリアルキルによるウランとトリウムの溶媒抽出法による分離にはTIPPの使用が推奨される。

8-5 結 言

本章ではTBPによる硝酸ウラニルと硝酸トリウムの抽出分離の可能性を検討した。まずTBPの希釈剤の種類による影響を述べ、つぎに有機相のTBP濃度、水相の硝酸濃度、抽出温度、塩析剤、他の陰イオンなどの諸因子がウランおよびトリウムの分配係数および分離係数におよぼす影響について検討した。その結果0.73M-TBP-希釈剤(イソプロピルエーテル、灯油、四塩化炭素)を用い1~3Mの硝酸水溶液から硝酸ウラニルと硝酸トリウムを抽出するときもつとも大きな分離係数が得られることがわかつた。

表 8-7 リン酸トリアルキルによる抽出の分離係数 25 °C

0.73M-E_{org} - 灯油

HNO ₃ _{aq}	TPP			TIPP			TBP			TIBP			TAP			TIAP		
	Kd _U	Kd _{Th}	β	Kd _U	Kd _{Th}	β	Kd _U	Kd _{Th}	β	Kd _U	Kd _{Th}	β	Kd _U	Kd _{Th}	β	Kd _U	Kd _{Th}	β
0.50M	115	0.031	33	443	0.017	260	1.45	0.0805	18	1.12	0.108	10	1.29	0.100	13	1.40	0.132	11
1.0	282	0.212	13	154	0.186	83	5.03	0.211	24	3.43	0.302	11	3.79	0.304	12	4.16	0.378	11
3.0	115	1.26	91	40.8	0.640	64	14.3	0.960	15	14.8	1.03	14	16.0	1.19	13	21.7	1.43	15
5.0	174	1.86	93	51.6	0.670	77	23.0	1.17	20	27.5	1.41	19	24.8	1.73	14	34.0	1.82	19
7.0	188	2.16	8.7	27.7	0.672	41	24.0	1.14	21	25.0	1.25	20	26.0	1.60	16	29.2	1.74	17
9.0	9.53	3.26	2.9	16.0	0.825	19	14.0	1.11	13	21.3	1.10	19	15.0	1.40	11	19.0	1.45	13
11.0	7.43	4.52	1.6	10.9	1.47	7.4	8.12	1.08	7.5	13.8	1.20	13	9.17	1.22	7.5	15.7	1.22	13

そして水相に硫酸イオンを添加すると分離係数が特に大きくなることがわかった。また有機相の容積変化，粘度，両相の比重差，両相への分離性を検討した結果前記3種類の希釈剤ではイソプロピルエーテルを用いたときがもつとも効果的であつた。なおリン酸トリアルキルによる抽出分離ではリン酸トリイソプロピルがもつとも有効であつた。

文 献

- 1) 岡田，西，浅野： 工化 62 516 (1959)
- 2) 西，浅野： 第3回原子力シンポジウム報文集(2)p. 96 (1959)
- 3) Proceedings of the International Conference of the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 7, 8, 9 (1956)
Vol. 4, 17 (1958)
- 4) Progress in Nuclear Energy, Vol. III (1956), Pergamon Press, New York, London

第 9 章 リン酸ジ 2-エチルヘキシルによる ウランの抽出¹⁾

9-1 緒 言

前章まではリン酸トリブチル (TBP) で代表されるような会合抽出反応機構によつてウランや酸を抽出する有機リン化合物抽出剤について報告してきたが、本章においては全く抽出機構を異にする酸性有機リン化合物——リン酸ジ 2-エチルヘキシル (D2EHPA) を用いてウラニルイオンを抽出した場合について述べる。

TBP の加水分解生成物であるリン酸モノブチルやリン酸ジブチルはそれ自身ウランおよびその他の金属に対するすぐれた抽出剤となるが^{2,3)}、しかし水に対する溶解度が高いのであまり実用にはならない。Blake^{4,5)} は水に対する溶解度を小さくするために種々の長鎖状のアルキル基を導入した酸性リン酸アルキルについて報告しており、またアルゴンヌ国立研究所の Peppard⁶⁻¹¹⁾ は D2EHPA による広範囲の金属イオンの抽出について報告している。また D2EHPA によるウラニルイオンの抽出機構については硫酸^{12,13)}、硝酸¹⁴⁾あるいは過塩素酸¹⁵⁾水溶液からの抽出について研究されている。著者は D2EHPA によるウラニルイオンの抽出の熱力学的値を求めるために硫酸、硝酸、過塩素酸および塩酸水溶液からの抽出を検討し、抽出にさいしての希釈剤の影響などを調べて、より総合的な検討を加えた。本章においてはそれらの結果について述べる。

9-2 実験方法

i) リン酸ジ 2-エチルヘキシルの精製法

市販品^{*}の純度を調べるために未処理の試料 1 g^rを秤取し、50 容量%のエチルアルコールを含む水 20 ml に溶解して標準水酸化ナトリウム溶液で pH 滴定したところ、市販品にはジエステル 57%、モノエステル 18%お

* 多摩化学工業株式会社製 (東京都大田区南六郷二ノ 28)

よびその他の不純物25%を含むことがわかつたので実験に使用するためには精製する必要があつた。それで文献^{9,16)}の方法を改良して相互溶解しない2種の溶媒(エチルエーテル/エチレングリコール)に対するジエステルとモノエステルの分配の差を利用して精製を行つた。この場合ジエステルはエーテル相に分配しやすく,モノエステルはエチレングリコール相に分配しやすい。なお文献⁹⁾による方法では満足な結果が得られなかつた。

まず,その他の不純物はつぎのようにして除去した。試料中の予想される不純物であるピロエステルを加水分解するため市販品200mlを300ml栓付三角フラスコに入れ,6N塩酸60mlを加えて時々ふりまぜながら温浴上で約8時間加熱処理した。つぎに冷却後塩酸相を除き,1N水酸化ナトリウム溶液を加えて中和し,酸性エステルをそのナトリウム塩にした。この中和点はリトマス試験紙で確めたが外見的には乳濁液が半透明となり,同時に粘度がいちじるしく増大することによつても知ることができる。これに水を500ml加えて存在する中性エステルなどの不純物を等量のベンゼンで3回抽出洗浄して除去した。この場合塩析剤として塩化ナトリウムを約1.0g加えて両相への分離性をよくした。ここに得られた粘稠な水相は濃塩酸で十分酸性にして酸性エステルのナトリウム塩を酸型にもどし,エチルエーテルで抽出するとエーテル相中にはモノエステルとジエステルのみが抽出され,その他の不純物は除去される。

モノエステルとジエステルの分離: 上述のエーテル相をエチレングリコールとふりまぜるとエチルエーテル/エチレングリコールに対するジエステルとモノエステルの分配の差から両者を分離することができる。すなわち,このエーテル相200mlに対してエチレングリコールを200ml加え,十分ふりまぜ,この操作を7回行なうとモノエステルはほとんど完全にエチレングリコールによつて除去することができた。エーテル相中に少量溶解しているエチレングリコールは0.1Nの塩酸で2回,つぎに水で2回洗浄して除き,エーテルを蒸発除去したのち,さらに減圧(10mmHg)下において40℃で十分に水分を除去すると99.5%以上の純度のD2EHPAを得ることができた。

ii) リン酸ジ-エチルヘキシルの物理的性質

前述の方法によつて精製した D2EHPA の物理的性質を測定した。比重は 1.4 ml の比重ビンで求め、粘度はオストワルド粘度計で、また水分はカールフイッシャー試薬による滴定によつて求めた。それらの結果を表 9-1 に示す。Peppard⁹⁾ はリン酸モノエステルやリン酸ジエステルが有機相中で多量体となつてゐることを報告している。著者がベンゼンの氷点降下法によつて D2EHPA の分子量を測定すると 645 であつた。これは D2EHPA の単量体の分子量が 322.43 であることから二量体として存在することを示している。

表 9-1 精製した D2EHPA の物理的性質

性 質	測 定 値	
	著 者	Peppard ⁹⁾
比 重 (20 °C/20 °C)	0.975	0.975
粘 度 (poise 20 °C)	0.422	0.422
屈折度	1.4443 (15 °C)	1.4469 (25 °C)
水分 (%)	0.12	0.12
分子量	645	628

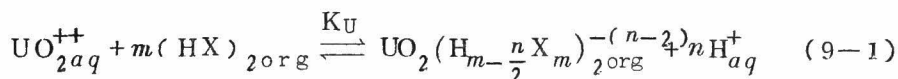
iii) 抽出実験操作および赤外線吸収スペクトルの測定法

抽出実験操作、ウランの定量法、分配係数 (K_d) の測定法および赤外線吸収スペクトルの測定法などは第 1-2 節と第 2-2 節に述べたものと同じ方法によつた。

有機相と水相とのふりまぜ時間は D2EHPA による抽出速度が TBP などの場合よりはるかに遅いので恒温槽中で 30 分間回転 (60 rpm) してふりまぜ平衡に達せしめた。^{*} なお実験結果の整理には最小二乗法を用いた。

9-3 抽出機構の解析法

D2EHPAによるウラニルイオンの抽出反応機構の解析には第1-3節および第2-3節と同様な解析法を用いた。D2EHPAによるウラニルイオンの抽出反応は一般に(9-1)式で示すことができる。



抽出機構を明らかにするためには(9-1)式における抽出反応次数 m および n を求める必要がある。有機相におけるD2EHPAの濃度が薄い場合には有機相中のD2EHPA, およびD2EHPAとウラニルとの錯化合物の活量係数をそれぞれ1とみなせば(9-1)式の平衡定数 K_U は

(前頁脚註)

* $0.5\text{ M}-\text{H}_{aq}^+$ の硫酸水溶液から $0.15\text{ M}-\text{D2EHPA}$ によつてウラニルイオンを抽出する場合, 60 rpm で回転してふりまぜ平衡に達するまでの時間を測定してみると図9-1のごとくD2EHPAの希釈剤によつて平衡に達するまでの時間が異なり, シクロヘキサンと四塩化炭素では約10分間で平衡に達するが, イソプロピルエーテルを希釈剤に用いると約30分間が必要である。したがつて以後の抽出実験ではすべて30分間回転してふりまぜた。

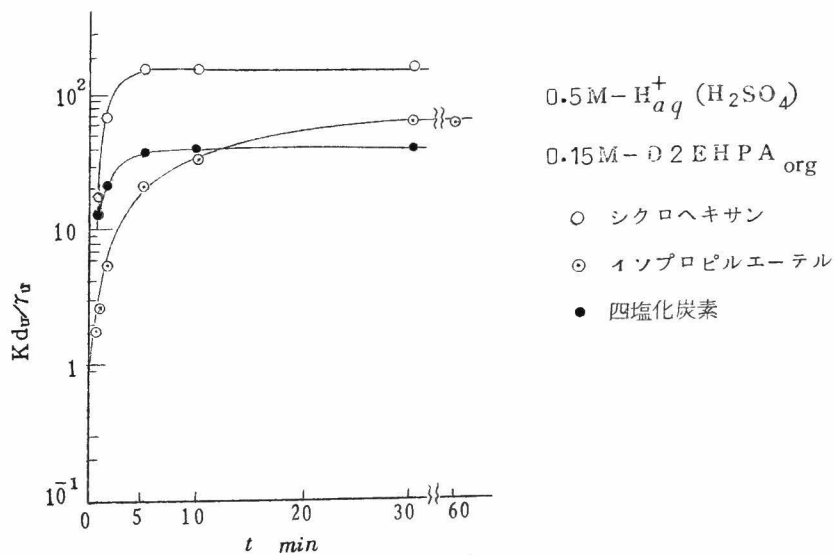


図9-1 抽出時間の影響 5°C

$$K_U = \frac{[\text{UO}_2(\text{H}_m - \frac{n}{2} \text{X}_m)_2]_{\text{org}}^{-n-2} a_{\text{H}^+}^n}{r_U [\text{UO}_2^{++}]_{\text{aq}} [(\text{HX})_2]_{\text{org}}^m} \quad (9-2)$$

で示される。ここでHX およびXはD2EHPAおよびその酸残基を示し、また a_{H^+} は水溶液中における水素イオン活量、 r_U はウラニルイオンの活量係数である。分配係数 Kd_U を用いれば

$$K_U = \frac{Kd_U a_{\text{H}^+}^n}{r_U [(\text{HX})_2]_{\text{org}}^m} \quad (9-3)$$

となる。この式の両辺の対数をとると

$$\log(Kd_U/r_U) = \log K_U + m \log [(\text{HX})_2]_{\text{org}} - n \log a_{\text{H}^+}$$

となり、(9-4)

$$\frac{\partial \log(Kd_U/r_U)}{\partial \log a_{\text{H}^+}} = -n \quad (9-5)$$

$$\frac{\partial \log(Kd_U/r_U)}{\partial \log [(\text{HX})_2]_{\text{org}}} = m \quad (9-6)$$

からそれぞれの条件で n および m を求めることができる。

i) 水素イオン濃度の影響 — n の決定

(9-5)式の n の値は有機相中のD2EHPA濃度を一定にし、水相の a_{H^+} のみを変化させて Kd_U/r_U を測定し、その値と a_{H^+} の値の対数を図示したときの直線の勾配から求めることができる。図9-2は四塩化炭素で希釈した0.15M-D2EHPAによつて種々の a_{H^+} の硫酸水溶液からウラニルイオンを抽出した場合の結果である。図9-2の直線の勾配は2.05であり $n=2$ が得られる。

ii) リン酸ジ2-エチルヘキシル濃度の影響 — m の決定

図9-3は四塩化炭素で希釈した種々濃度のD2EHPAによつて0.2, 0.5 および1.0 Mの水素イオン濃度の硫酸水溶液からウラニルイオンを抽出した場合の結果である。図9-3の直線の勾配から(9-6)式の m の値

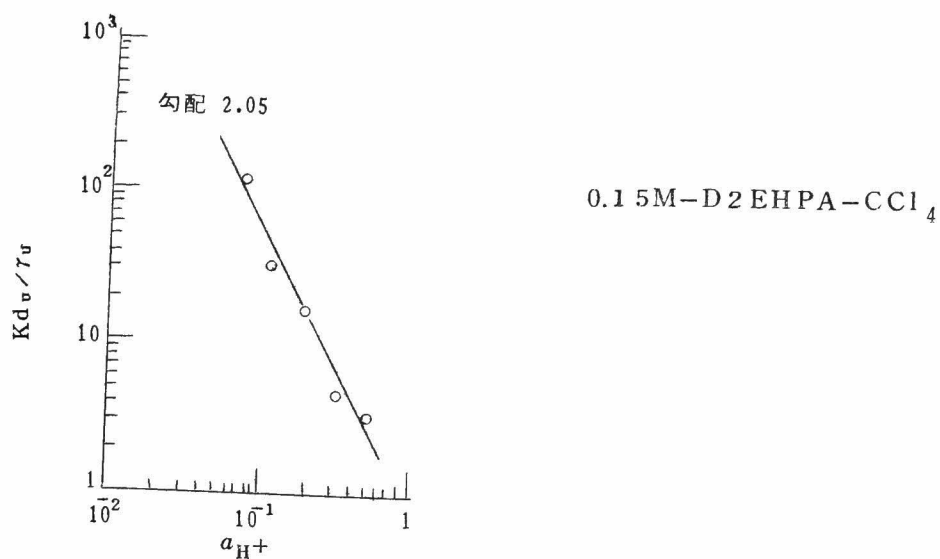


図 9-2 水素イオン活量の影響 25 °C

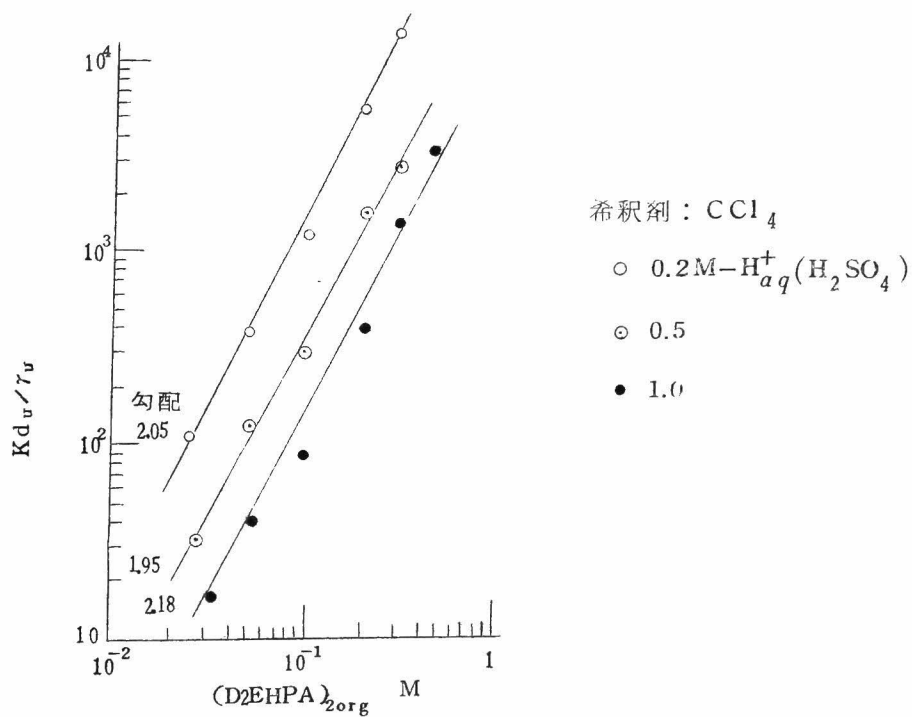
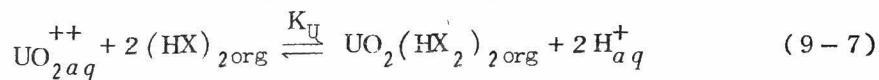


図 9-3 D2EHPA濃度の影響 25 °C

は水相の水素イオン濃度に関係なく $m = 2$ が得られる。

n および m の値がそれぞれ 2 であることがわかつたので (9-1) 式および (9-2) 式は次式で示すことができる。



$$K_U = \frac{K_{d_U} a_{\text{H}^+}^2}{r_U [(\text{HX})_2]_{\text{org}}^2} \quad (9-8)$$

iii) ウラン濃度の影響

四塩化炭素で希釈した 0.15M-D2EHPA を用い、1.0Mの水素イオン濃度の硫酸水溶液からウラニルイオンを抽出した場合のウラン濃度の影響を図 9-4 に示す。水相のウラン濃度が $10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ M の範囲ではウラン濃度に関係ない。

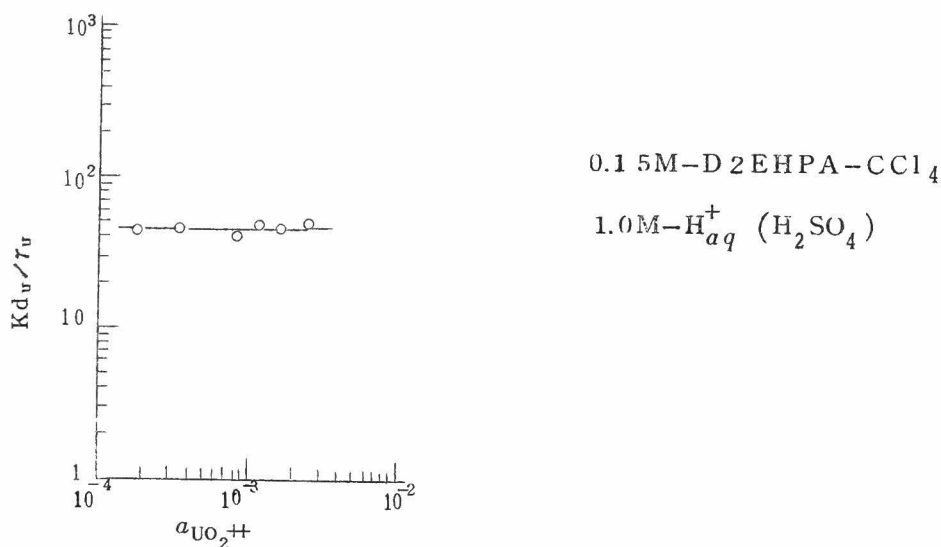


図 9-4 ウラン濃度の影響 25 °C

iv) 硫酸イオン濃度の影響

水相の硫酸イオン濃度の影響を調べるために四塩化炭素に希釈した 0.15

M-D2 EHPA を用い、0.5 Mの硫酸に種々濃度の硫酸アンモニウムを加えた水溶液からウラニルイオンを抽出した。その結果を図9-5の実線にモル濃度単位で示す。図9-5の実線から硫酸イオンは-1の抽出反応次数でウラニルイオンの抽出に参与しているようにみなされるが、しかしこの場合酸性硫酸イオンおよび硫酸ウラニルの解離を考慮しなければならない。かかる部分解離にもとづく補正を下記のごとく硫酸イオン濃度とウラニルイオン濃度に対して行なうと図9-5の点線に示すように K_{dU} は硫酸イオン濃度にはほとんど無関係とみなされるようになる。

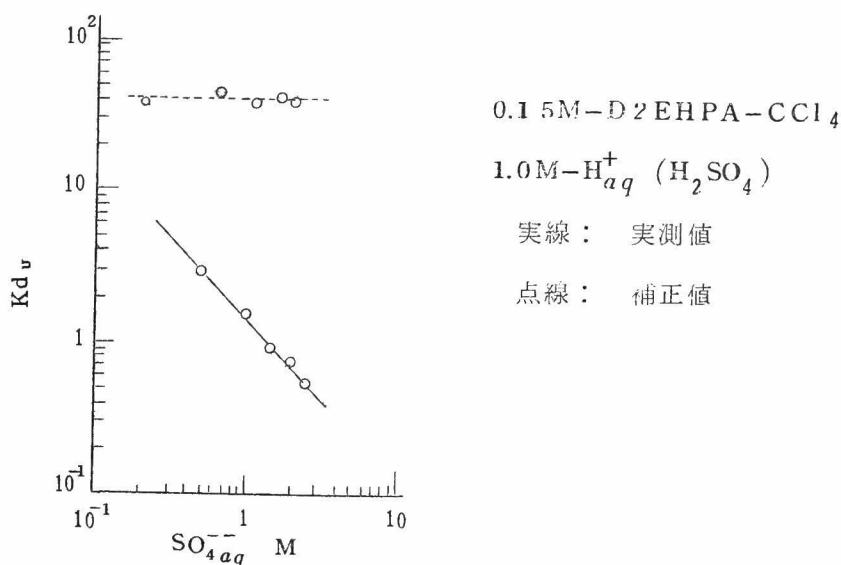


図9-5 硫酸イオン濃度の影響 25 °C

実験条件の範囲では解離していない酸性硫酸イオンの存在による硫酸イオン濃度の補正を行えばよい。酸性硫酸イオンの見かけの解離定数 $K'_{H\text{SO}_4^-}$ は次式で示すことができる。

$$K'_{H\text{SO}_4^-} = \frac{[H^+][\text{SO}_4^{--}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{c_1(1+\alpha_1)\{[\text{SO}_4^{--}]^* + c_1\alpha_1\}}{c_1(1-\alpha_1)} \quad (9-9)$$

ここで c_1 は硫酸濃度、 α_1 は酸性硫酸イオンの解離度、 $[\text{SO}_4^{--}]^*$ は添加された硫酸アンモニウムにもとづく硫酸イオン濃度である。したがってあ

るイオン強度 μ での $K'_{\text{HSO}_4^-}$ が得られれば (9-9) 式から α_1 を求めることができ、実際に解離して存在する硫酸イオン濃度を計算することができるから、まず $K'_{\text{HSO}_4^-}$ を知る必要がある。酸性硫酸イオンの熱力学的解離定数 $K_{\text{HSO}_4^-}$ は

$$K_{\text{HSO}_4^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{--}]}{[\text{HSO}_4^-]} \cdot \frac{r_{\text{H}^+} \cdot r_{\text{SO}_4^{--}}}{r_{\text{HSO}_4^-}} = K'_{\text{HSO}_4^-} \frac{r_{\text{H}^+} \cdot r_{\text{SO}_4^{--}}}{r_{\text{HSO}_4^-}} \quad (9-10)$$

で示すことができる。ここで r_i の活量係数が Debye-Hückel の理論にしたがうとすると

$$\log r_i = -0.509 z_i^2 \frac{\mu^{\frac{1}{2}}}{1 + 0.3286 \overset{\circ}{a}_i \mu^{\frac{1}{2}}} \quad (9-11)$$

ここで z_i はそのイオンの電荷， $\overset{\circ}{a}_i$ はそのイオンの近ずき得る平均距離である。 $\overset{\circ}{a}_i$ のかわりに各イオンについて平均の $\overset{\circ}{a}$ を用い，(9-11) 式を (9-10) 式に代入すると

$$\log K'_{\text{HSO}_4^-} = \log K_{\text{HSO}_4^-} + 0.509 \Delta (z_i)^2 \frac{\mu^{\frac{1}{2}}}{1 + 0.3286 \overset{\circ}{a} \mu^{\frac{1}{2}}} \quad (9-12)$$

が得られる。 $\Delta (z_i)^2 = 4$ ， $\overset{\circ}{a} = 1.22^{17)}$ ， $K_{\text{HSO}_4^-} = 0.0102^{18)}$ などの値を (9-12) 式に代入すると

$$\log K'_{\text{HSO}_4^-} = \log 0.0102 + \frac{2.036 \mu^{\frac{1}{2}}}{1 + 0.4 \mu^{\frac{1}{2}}} \quad (9-13)$$

となり，(9-13) 式から $K'_{\text{HSO}_4^-}$ を求めることができ、そして (9-9) 式からそのイオン強度における α_1 を知つて実際に解離して存在する硫酸イオン濃度を計算することができる。

また硫酸ウラニルの部分解離による補正も酸性硫酸イオンの場合と同様に行なうことができる。硫酸ウラニルの第2段、第3段の会合反応が第1段の会合反応にくらべて十分に小さいから無視すれば*、硫酸ウラニルの見かけの

* 第1段の会合定数は1100，第2段の会合定数は3¹⁹⁾

会合定数 K'_U は

$$K'_U = \frac{[\text{UO}_2\text{SO}_4]}{[\text{UO}_2^{++}][\text{SO}_4^{--}]} = \frac{c_2(1-\alpha_2)}{c_2\alpha_2\{[\text{SO}_4^{--}]^* + c_1\alpha_1 + c_2\alpha_2\}} \\ \div \frac{c_2(1-\alpha_2)}{c_2\alpha_2\{[\text{SO}_4^{--}]^* + c_1\alpha_1\}} \quad (9-14)$$

ここで c_2 は硫酸ウラニル濃度, α_2 は硫酸ウラニルの解離度である。熱力学的会合定数 $K_U = 1100$ ¹⁹⁾ $\Delta(z_i)^2 = -8$, $\bar{a} = 7.0$ ^{19,20)} などの値を用いると K'_U は次式のようになる。

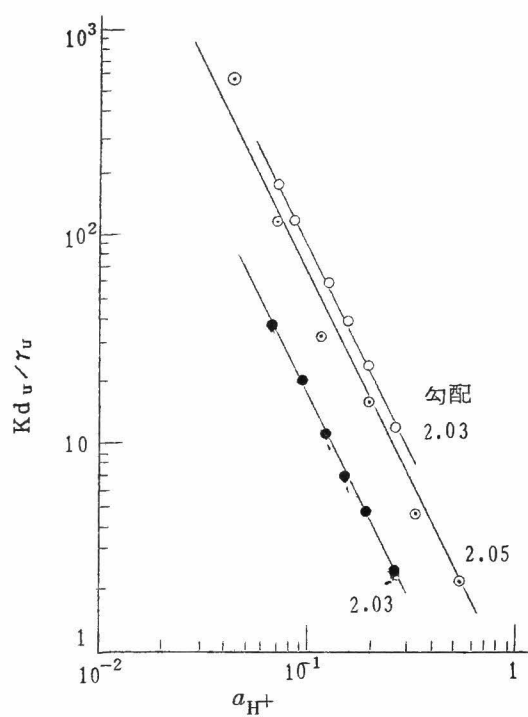
$$\log K'_U = \log 1100 - \frac{4.07\mu^{\frac{1}{2}}}{1 + 2.3\mu^{\frac{1}{2}}} \quad (9-15)$$

よつて (9-15) 式からイオン強度が μ のときの K'_U を求めることができ (9-14) 式から α_2 を求めて実際に解離して存在するウラニルイオン濃度を知ることができる。

以上の方法によつてモル濃度そのままを用いず, 実際に解離して存在する硫酸イオン濃度およびウラニルイオン濃度を用いると図 9-5 の点線に示すごとくウラニルイオンの抽出は硫酸イオン濃度にほとんど無関係であることを知ることができる。

V) 希釈剤の影響

TBP による硝酸および硝酸ウラニルの抽出の場合と同様に D2EHPA によるウラニルイオンの抽出においても希釈剤によつて大きな影響を受けると考えられるので, つぎに希釈剤として四塩化炭素の他にイソプロピルエーテルとクロロホルムを用いて, それら希釈剤の種類による抽出反応次数への影響を検討した。図 9-6 および図 9-7 はそれらの結果である。図 9-6 では上記の希釈剤で希釈した 0.15 M-D2EHPA によつて硫酸水溶液からウラニルイオンを抽出した場合の水相の水素イオン活量の影響を示したもので, その勾配から $n=2$ が得られる。また図 9-7 は 0.5 M の水素イオン濃度の硫酸水溶液からウラニルイオンを抽出した場合の D2EHPA 濃度の影響を示したもので $m=2$ とおくことができる。すなわち抽出反応次数は希釈剤



0.15M-D2EHPA-希釈剤

○ イソプロピルエーテル

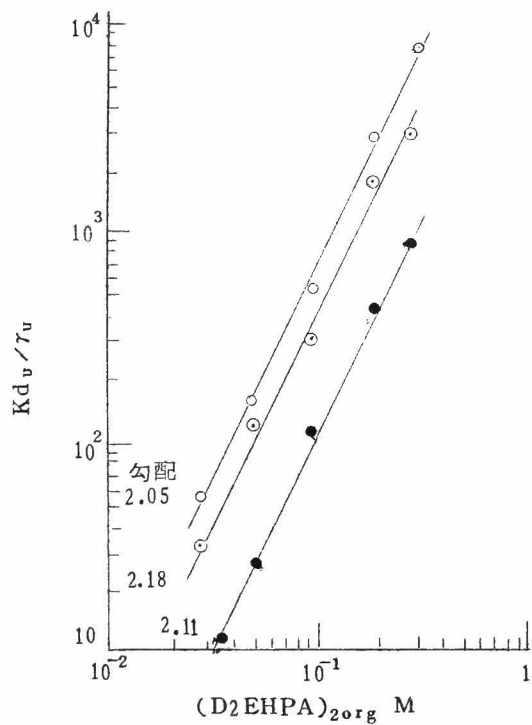
⊙ 四塩化炭素

● クロロホルム

図 9-6 希釈剤による影響

25 °C

水素イオン活量の影響



0.5M- H_{aq}^+ (H_2SO_4)

○ イソプロピルエーテル

⊙ 四塩化炭素

● クロロホルム

図 9-7 希釈剤による影響

25 °C

D2EHPA 濃度の影響

の種類には無関係であると考えられる。

vi) 硝酸，硫酸，過塩素酸および塩酸水溶液からの抽出

つぎに硝酸，硫酸，過塩素酸および塩酸水溶液からのウラニルイオンの抽出を検討した。図 9-8 は四塩化炭素に希釈した 0.15M-D2EHPA を用いて上記の酸水溶液からウラニルイオンを抽出した場合の水相の水素イオン活量の影響を示したものである。水素イオン活量が 0.5 以下では $\log(Kd_U/r_U)$ と $\log a_{H^+}$ の値の間には直線関係が得られ，その勾配から $n=2$ が得られる。しかし水相の酸濃度が高くなると Kd_U/r_U の挙動は酸の種類によって異なってくる。なお図 9-9 は四塩化炭素に希釈した種々濃度の D2EHPA によって 1.0M の水素イオン濃度の水相からウラニルイオンを

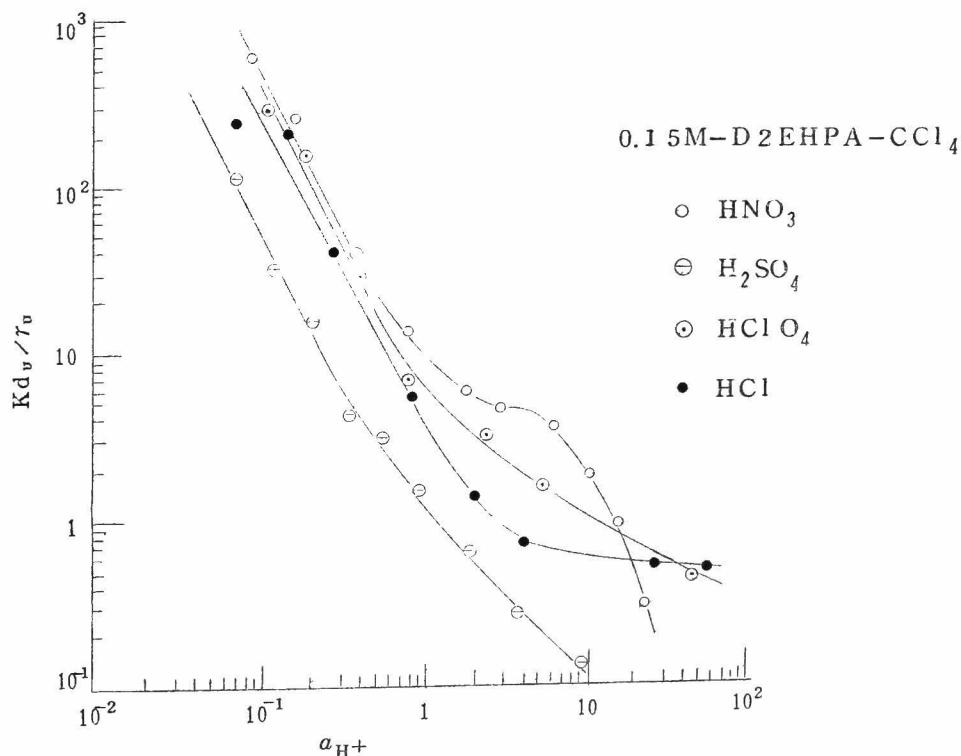


図 9-8 硝酸，硫酸，過塩素酸および塩酸水溶液からの抽出 25 °C
水素イオン活量の影響

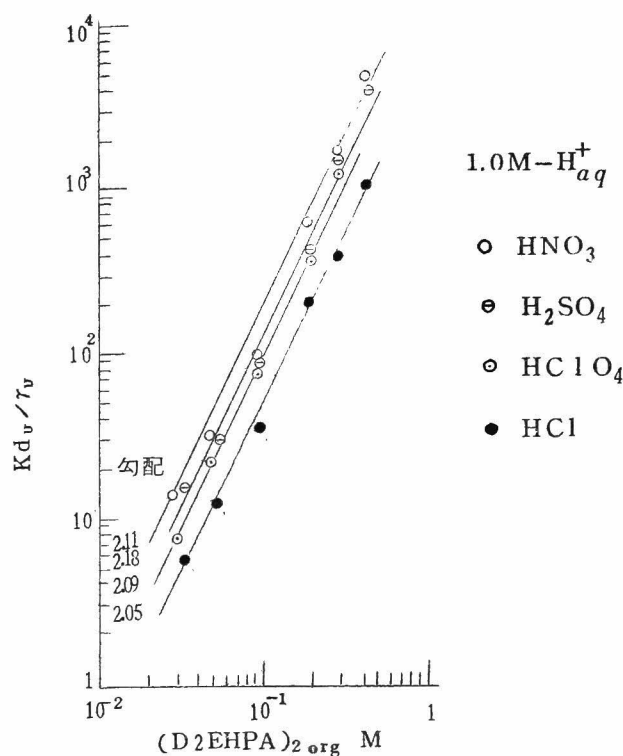


図 9-9 硝酸，硫酸，過塩素酸および塩酸水溶液
からの抽出 25 °C
D2EHPA 濃度の影響（希釈剤： CCl_4 ）

抽出した場合の陰イオンの影響をしらべたもので図 9-9 の直線の勾配から $m=2$ が得られる。すなわち，D2EHPA によるウラニルイオンの抽出は陰イオンの種類に関係なく抽出反応式は（9-7）式で示すことができることがわかった。

vii) 赤外線吸収スペクトルによる検討

最初四塩化炭素に溶解した 0.05M-D2EHPA のスペクトルを測定した。その結果を図 9-10 に示す。それぞれの吸収線の帰属はつぎのごとくである。2970 cm^{-1} と 2870 cm^{-1} はアルキル基の C-H 伸縮振動 ν_{CH} ，1470 cm^{-1} と 1385 cm^{-1} は H-C-H の変角振動 δ_{CH} ，1230 cm^{-1} はホスホリル基の伸縮振動 $\nu_{\text{P=O}}$ ，1033 cm^{-1} は P-O-C 骨格振動 $\nu_{\text{P-O-C}}$ である。1115 cm^{-1} の弱い吸収は帰属がはつきりしない。なお 2350 cm^{-1} と 1700 cm^{-1}

を中心にして巾の広い吸収があらわれるが、これは水素結合している水酸基の伸縮振動 ν_{OH} および変角振動 δ_{OH} である。 $\nu_{P=O}$ の値を他の測定値と比較すると Peppard²¹⁾ が 1225cm^{-1} 、Sato^{12,14)} が 1230cm^{-1} などの値を報告している。

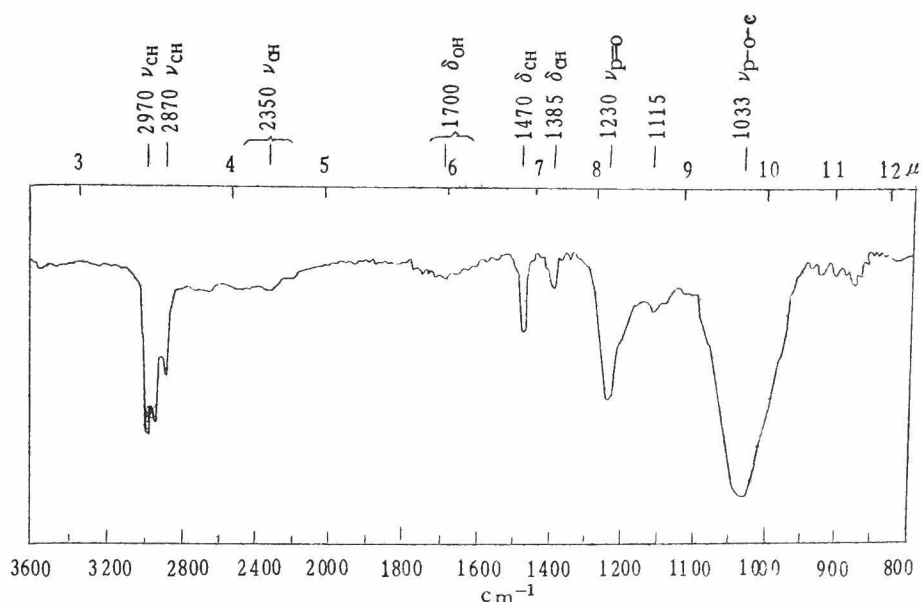
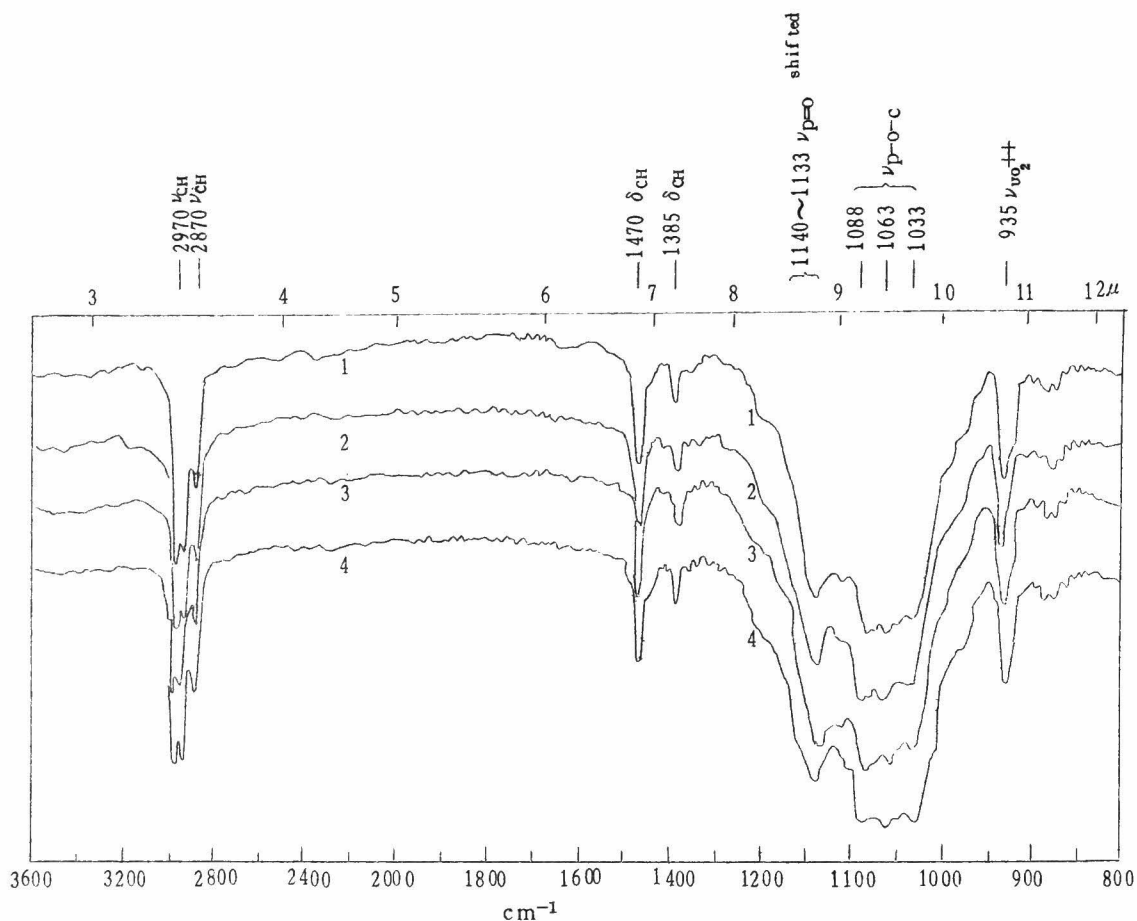


図 9-10 D2EHPA の赤外線吸収スペクトル

つぎにウラニルイオンと D2EHPA がどのような化合物を作つて抽出されるかを明らかにするために四塩化炭素で希釈した 0.05M-D2EHPA と、ウラニルイオンを含む 0.05M の水素イオン濃度の硝酸、硫酸、塩酸および過塩素酸水溶液とをふりまぜ、ウラニルを D2EHPA 中に抽出させたのち両相に分離して D2EHPA 相の赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果を図 9-11 に示す。硝酸からの抽出では 1230cm^{-1} の $\nu_{P=O}$ の吸収が 1138cm^{-1} へと長波長に 92cm^{-1} シフトする。また硫酸からの抽出では 1140cm^{-1} 、塩酸からの場合は 1133cm^{-1} 、過塩素酸からの場合は 1138cm^{-1} へとそれぞれシフトする。分配の測定からはウラニルイオンは D2EHPA の水酸基の水素と陽イオン交換して抽出されることが確認されているが、このスペクトルの結果からはウラニルはホスホリル基にも配位結合していると考えられる。

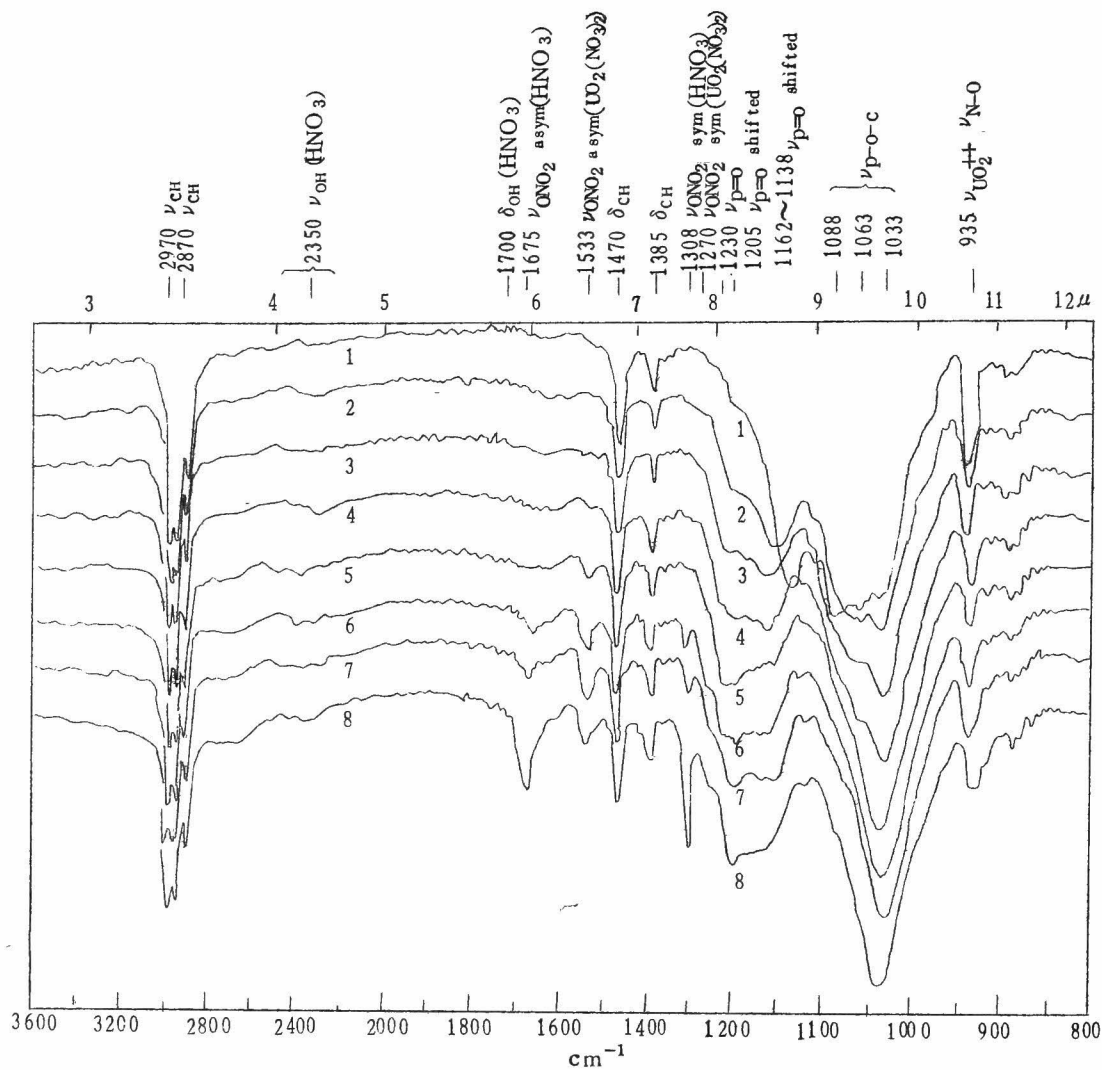


No.	水相の酸	$[D_2EHPA]_{org}$	$[U]_{org}$
1	HNO ₃	0.0488M	0.0233M
2	H ₂ SO ₄	0.0475	0.0208
3	HCl	0.0480	0.0213
4	HClO ₄	0.0476	0.0212

図 9-11 硝酸，硫酸，塩酸および過塩素酸水溶液からウラニルイオンを抽出した場合の D₂EHPA の赤外線吸収スペクトル

また図 9-11 では D2EHPA の ν_{OH} $2350cm^{-1}$ と δ_{OH} $1700cm^{-1}$ の広い吸収がほとんど消失するが、これは Blake¹⁵⁾ も指摘しているように有機相のウラニル濃度が濃くて $[U]_{org}/[D2EHPA]_{org}$ の比が 0.25 以上ではウラニルは D2EHPA と $HX_2UO_2X_2UO_2 \cdots X_2UO_2X_2H$ なる長鎖状重合体となつて抽出され、D2EHPA の水酸基の水素は大部分ウラニルイオンと陽イオン交換してしまうためと考えられる。なおウラニルと D2EHPA が結合した結合をスペクトルからは確認することができなかった。 $\nu_{P=O}$ の吸収はウラニルイオンが抽出されると $1033cm^{-1}$ の他に $1088cm^{-1}$ と $1063cm^{-1}$ の吸収が強くなる。

硝酸水溶液からウランを D2EHPA によつて抽出する場合、図 9-8 に示すように水相の硝酸濃度が濃くなると Kd_U/r_U の値が少し大きくなる場所があり、 $\log(Kd_U/r_U)$ と $\log a_H$ との関係曲線に小さな山があらわれる。この現象を調べるために四塩化炭素に溶解した 0.05M-D2EHPA によつて種々濃度の硝酸水溶液からウランを抽出し、その D2EHPA 相の赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果を図 9-12 に示す。ウランが抽出されると $1230cm^{-1}$ の $\nu_{P=O}$ の吸収は前述のように $1138 \sim 1162cm^{-1}$ へシフトする。しかし 1.0M 以上の硝酸水溶液からウランを抽出する場合 (No. 4 ~ 8) は硝酸ウラニルにもとづく共有性硝酸の逆対称伸縮振動 $\nu_{ONo_2 \text{ asym}}$ $1533cm^{-1}$ および対称伸縮振動 $\nu_{ONo_2 \text{ sym}}$ $1270cm^{-1}$ の吸収が強くなり、また硝酸ウラニルと結合することによつてシフトしたと考えられる $\nu_{P=O}$ の吸収が $1205cm^{-1}$ にあらわれる。このことは水相の硝酸が薄い場合にはウランはウラニルイオンとして D2EHPA の水酸基の水素と陽イオン交換して抽出されるが、硝酸濃度が濃くなると TBP による抽出の場合と同様に会合抽出反応機構によつて硝酸ウラニルとして D2EHPA のホスホリル基に結合して抽出されるようになるためと考えられる。したがつて図 9-8 において $\log(Kd_U/r_U)$ と $\log a_H$ の関係曲線に小さな山のあらわれる領域では D2EHPA のホスホリル基による硝酸ウラニルの会合抽出が重なるためであるとして理解することができる。そして水相の硝酸濃度が 7M 以上になると硝酸ウラニルの会合抽出が硝酸の会合抽出によつて抑制されるため Kd_U/r_U の値は急激に小さくなる。それは No. 5 以上で硝酸の抽出



No.	[D2EHPA] _{org}	[HNO ₃] _{org}	[HNO ₃] _{org}	[U] _{org}
1	0.0488 M	0.0500 M		0.0233 M
2	0.0476	0.204		0.0180
3	0.0467	0.495		0.0150
4	0.0476	1.02	0.00288 M	0.0116
5	0.0476	2.96	0.00668	0.00915
6	0.0490	5.60	0.0144	0.0131
7	0.0459	7.09	0.0191	0.0120
8	0.0463	11.1	0.0378	0.00973

図9-12 種々濃度の硝酸水溶液からウランを抽出した場合のD2EHPAの赤外線吸収スペクトル

にともなう $\nu_{\text{ONO}_2\text{asym}}$ の 1675cm^{-1} および $\nu_{\text{ONO}_2\text{sym}}$ の 1308cm^{-1} の吸収が強くなることから同様に理解することができる。なお図9-11で消失した ν_{OH} と δ_{OH} の吸収は有機相に硝酸が抽出されると硝酸にもとづく水酸基の吸収があらわれるので、再び 2350cm^{-1} と 1700cm^{-1} の広い吸収が強くなる。しかし硝酸が抽出されたためにD2EHPAの二量体の水素結合²³⁾が切れるかどうかは明らかでない。

なおD2EHPA中の硝酸ウラニルまたは硝酸のスペクトルをTRP中のそれらのスペクトル(図1-11および図2-6)と比較すると吸収線の位置にわずかずつの差が認められる。

9-4 抽出の熱力学的値

第6章と同様な方法によつてD2EHPAによるウラニルイオンの抽出の ΔF 、 ΔH および ΔS を求めた。なお同値の測定には硝酸ウラニルの会合抽出が無視できる条件で求めた。

i) 希釈剤の影響

Hardy²²⁾はリン酸ジブチルによつてウラニルイオンを抽出する場合、希釈剤によつて $K_d V/r_U$ の値は大きな影響を受け、クロロホルム<ベンゼン、トルエン<四塩化炭素<灯油の順に大きくなることをすでに報告している。それでまずD2EHPAによつてウラニルイオンを抽出する場合の熱力学的値におよぼす希釈剤の影響を調べた。表9-2は11種類の希釈剤に希釈した0.15M-D2EHPAによつて0.25Mの硫酸水溶液からウラニルイオンを抽出した場合の結果である。 ΔF 、 ΔH および ΔS の値は希釈剤によつて非常に異なる。そして希釈剤がクロロホルムまたはオクチルアルコールの場合 ΔF の値は他の希釈剤を用いた場合より特に小さい。これはおそらくD2EHPA、または抽出されたウラニルとD2EHPAとの化合物とそれらの希釈剤との間に強い相互作用が存在し、抽出が抑制されるためであろうと考えられる。希釈剤に無極性のヘキサン、灯油またはシクロヘキサンを用いると ΔF の値は検討した希釈剤のなかでもっとも大きい値が得られる。ベンゼンとクロルベンゼンの場合には熱力学的値はほとんど同じである。一方 ΔS の値は希釈剤がオクチルアルコールと酢酸イソアミルの場合を除いて

表 9-2 熱力学的値におよぼす希釈剤の影響 25 °C

0.15M-D2EHPA, 0.5M- H_{aq}^+ (H_2SO_4)

希 釈 剤	ΔF cal/mol	ΔH cal/mol	ΔS e.u.
クロロホルム	-2770	1400	14.0
オクチルアルコール	-2830	-4050	-4.11
イソブチルメチルケトン	-3750	-187	12.0
ベンゼン	-3860	363	14.2
四塩化炭素	-3920	757	15.7
クロルベンゼン	-3970	340	13.3
イソプロピルエーテル	-4150	-231	13.1
酢酸イソアミル	-4290	-4610	-1.09
シクロヘキサン	-4690	-1300	11.4
灯 油	-4830	-570	14.3
ヘキサン	-4900	-1330	12.0

11.4~15.7 e.u. とほとんど同じであるが ΔH の値は希釈剤の種類によつて異なる。

ii) 陰イオンの影響

水相の陰イオンの影響を調べるために過塩素酸イオン, 硝酸イオン, 塩素イオンおよび硫酸イオンについて検討を加えた。水相の水素イオン濃度を 0.5 M とし, イオン強度を 0.75 に調節するために相当する酸のナトリウム塩を加え, 四塩化炭素で希釈した 0.15 M-D2EHPA によつてウラニルイ

表 9-3 熱力学的値におよぼす陰イオンの影響 25 °C

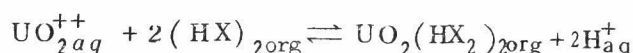
0.15M-D2EHPA- CCl_4 , 0.5M- H_{aq}^+ ($\mu=0.75$)

陰イオン	$\Delta F'$ cal/mol	$\Delta H'$ cal/mol	$\Delta S'$ e.u.
ClO_4^-	-5360	501	19.7
NO_3^-	-5310	379	19.1
Cl^-	-5140	38.1	17.4
SO_4^{--}	-4750	721	18.4

オンを抽出した。表 9-3 はその場合の $\Delta F'$, $\Delta H'$ および $\Delta S'$ をモル濃度単位で示したものである*。 $\Delta S'$ の値は陰イオンの種類にかかわらずほとんど同じ値が得られるが、しかし $\Delta H'$ はかなり異なる。一方 $\Delta F'$ の値は過塩素酸イオン > 硝酸イオン > 塩素イオン > 硫酸イオンの順に小さくなる。この順序は陰イオンとの錯塩安定度、過塩素酸イオン < 塩素イオン < 硝酸イオン < 硫酸イオンの順序のほぼ逆であり、D2EHPA による抽出反応が陽イオン交換反応であり、水相の錯塩生成反応と競合していることが理解される。

9-5 結 言

本章においては陽イオン交換抽出反応機構によつて金属イオンを抽出する性質を有する D2EHPA によるウラニルイオンの抽出について論じた。D2EHPA によるウラニルイオンの抽出反応は有機相の D2EHPA 濃度と水相の水素イオン濃度、陰イオン濃度およびウラニルイオン濃度などを変化させて分配係数を測定することによつて次式で示されることを明らかにした。



なお有機相の赤外線吸収スペクトルの測定からウラニルは D2EHPA のホスホリル基にも配位結合していることがわかった。

つぎにウラニルイオンの D2EHPA による抽出の ΔF , ΔH および ΔS を求め、D2EHPA の希釈剤と水相の陰イオンの種類による影響を調べた。 ΔF , ΔH , ΔS の値は希釈剤によつて非常に異なり、クロロホルムやオクタルアルコールを用いると ΔF の値は検討した 11 種類の希釈剤のなかで特に小さい。希釈剤に無極性のヘキサン、灯油またはシクロヘキサンを用いると ΔF はもつとも大きな値が得られることがわかった。 ΔS の値はオクタルアルコールと酢酸イソアミルの場合を除いて 11.4 ~ 15.7 e.u. とほとんど同じである。

つぎに陰イオンの影響であるが ΔS の値は陰イオンの種類にかかわらずほぼ一定である。また ΔF の値は過塩素酸イオン > 硝酸イオン > 塩素イオン >

* ダッシュはモル濃度単位で計算した値と活量単位で計算した値とを区別するため

硫酸イオンの順に小さくなる。これは陰イオンとの錯塩安定度の逆であり，D2EHPAによる抽出が水相の錯塩生成反応と競合していることが理解される。

文 献

- 1) M. Asano, Y. Okajima, T. Nishi : Technical Reports of the Engineering Research Institute, Kyoto Univ. Vol. 13, No. 8 (1963)
- 2) J. Hardy, D. Scargill : J. Inorg. Nucl. Chem. 11 128 (1959)
- 3) A.S. Kertes, A. Beck, Y. Habousha : ibid 21 108 (1961)
- 4) C.A. Blake, K.B. Brown, C.F. Coleman : Report ORNL-1903, June (1955)
- 5) C.A. Blake, K.B. Brown, C.F. Coleman, D.J. Crouse, A.D. Kelmers : Reports ORNL-2172, Dec. 18 (1956)
- 6) D.F. Peppard, G.W. Mason, J.L. Maier, W.J. Driscoll : J. Inorg. Nucl. Chem. 4 334 (1957)
- 7) D.F. Peppard, S.W. Moline, G.W. Mason : ibid 4 344 (1957)
- 8) D.F. Peppard, J.R. Ferraro, G.W. Mason : ibid 4 371 (1957)
- 9) D.F. Peppard, J.R. Ferraro, G.W. Mason : ibid 7 231 (1958)
- 10) D.F. Peppard, S.W. Moline, G.W. Mason : ibid 5 141 (1957)
- 11) D.F. Peppard, G.W. Mason, S. McCarty, F.D. Johnson : ibid 24 321 (1962)
- 12) T. Sato : ibid 24 699 (1962)

- 13) C.A. Blake Jr., C.F. Baes Jr., K.B. Brown : Ind. Eng. Chem. 50 1763 (1958)
- 14) T. Sato : J. Inorg. Nucl. Chem. 25 109 (1963)
- 15) C.F. Baes Jr., R.H. Zingaro, C.F. Coleman : J. Phys. Chem. 62 129 (1958)
- 16) D.C. Steward, H.W. Grandall : J. Am. Chem. Soc. 73 1377 (1951)
- 17) C.F. Baes Jr. : J. Am. Chem. Soc. 79 5611 (1957)
- 18) W.J. Harmer : The Structure of Electrolytic Solution p.236 (1958) John-Wiley & Sons, Inc., New York, London
- 19) 松尾： 日化 81 833 (1960)
- 20) K.A. Kraus, F. Nelson : J. Am. Chem. Soc. 72 3901 (1950)
- 21) D.F. Peppard, J.R. Ferraro : J. Inorg. Nucl. Chem. 14 274 (1960)
- 22) C.J. Hardy : ibid 21 348 (1961)
- 23) D.F. Peppard, J.R. Ferraro : ibid 15 365 (1960)

総括ならびに結言

近年原子力工業の発展にともない，原子炉燃料や原子炉材料の精製に溶媒抽出法が応用されるようになって来たが，それらの物質をより効果的に精製分離するためには抽出剤の性質をはじめ溶媒抽出それ自身の本質を正確に把握しなければならない。しかし金属化合物や酸が溶媒抽出される機構は現在までのところ十分確立されているとは云い難い状態にあり，未解決の問題も多い。そこで本研究では抽出剤としてホスホリル基をもつた中性および酸性の有機リン化合物を用いて硝酸ウラニルや硝酸などの溶媒抽出反応機構など主に基礎的な事項について研究を行つた。これらの結果については本論文で詳細に説明したが以下それらの結果を総括するとつぎのようである。

第1章においてはリン酸トリブチルによる硝酸，過塩素酸，塩酸および硫酸の抽出機構を水相の水素イオン濃度，陰イオン濃度および有機相のリン酸トリブチルの濃度を変化させて分配係数を測定することにより検討した。その結果上記の酸はリン酸トリブチルの希釈剤の種類にかかわらずそれぞれ



または



なる反応によつて抽出されることを明らかにした。また赤外線吸収スペクトルによる硝酸の抽出過程を追跡して硝酸はリン酸トリブチルのホスホリル基の酸素に水素結合して抽出され，未解離の状態で存在し，一部はイオン対を

作つて存在していることを示した。

第2章においては第1章と同様な解析法によつてリン酸トリブチルによる硝酸ウラニルの抽出が



で示されることを明らかにした。また赤外線吸収スペクトルの結果から硝酸ウラニルはリン酸トリブチルのホスホリル基に結合して抽出され、有機相中では未解離の状態が存在していることを示した。

第3章においてはリン酸トリブチルよりさらにすぐれた抽出能と物理的性質をもつた抽出剤を開発する目的でジアルキル水素ホスホナート、リン酸トリアルキル、ジアルキルアルキルホスホナート、アルキルジアルキルホスフィナートおよびトリアルキルホスフィンオキシドなど26種の中性の有機リン化合物を合成し、つぎにこれらの有機リン化合物によつて硝酸ウラニルを硝酸水溶液から抽出してその抽出能の差を比較検討した。その結果つぎのような知見を得た。まずリン酸トリアルキルとジアルキル水素ホスホナートではアルキル基が長くなるほど抽出能が高くなる。また側鎖を有するアルキル基をもつたもの、特に α 位の炭素に側鎖を有するアルキル基をもつたものは相当する n -アルキル基のものより抽出能が高い。しかしアルキルジアルキルホスフィナートとトリアルキルホスフィンオキシドではアルキル基に側鎖があるものの方が n -アルキル基のものより抽出能が低くなることがわかつた。またブチル基を導入したものではジブチル水素ホスホナート<リン酸トリブチル<ジブチルブチルホスホナート<ブチルジブチルホスフィナート<トリブチルホスフィンオキシドの順に抽出能が高くなることがわかつた。そしてこれらの抽出能の差は有機リン化合物の有機電子論によつて定性的に説明することができることを示した。

一定濃度のリン酸トリブチルによつて硝酸水溶液から硝酸を抽出する場合、水相の硝酸濃度がある値に達すると硝酸の分配係数は最大値に達し、それ以上の硝酸濃度ではかえつて分配係数が小さくなるがそれは有機相中で硝酸が飽和してしまうためである。著者はこの点に着目し、第4章においては高濃度の硝酸をリン酸トリブチルで抽出した場合の平衡について論じ、有機相中

での硝酸の飽和を考慮に入れ，また有機相のリン酸トリブチルおよびリン酸トリブチルと硝酸との錯化合物の活量係数を考慮してリン酸トリブチルによる硝酸の抽出平衡式を求めた。そして同式から上記の活量係数を計算したが，これらの値を用いるとリン酸トリブチルの抽出反応次数は有機相，水相のいかなる条件でも 1 であることを明らかにした。また硝酸の抽出平衡定数も求めたがその値は熱力学的に求めた値とよく一致することを示した。

なお，一定濃度のリン酸トリブチルによつて硝酸水溶液から硝酸ウラニルを抽出するさい水相の硝酸濃度が低い場合には硝酸と硝酸ウラニルは同時に抽出されるが，硝酸濃度が 5 M 以上になると硝酸の抽出にともなつて硝酸ウラニルの抽出が抑制され，硝酸ウラニルの分配係数は最大値に達してのち，さらに硝酸濃度を濃くするとかえつて小さくなつてしまう。第 5 章ではこの競合抽出の現象を i) 水相の硝酸濃度の低い場合と ii) 水相の硝酸濃度の濃い場合に分けて解析を行つた。まず硝酸と硝酸ウラニルを同時に抽出させたときの有機相の赤外線吸収スペクトルの測定から硝酸と硝酸ウラニルはそれぞれ独立に抽出されることを明らかにした。そして i) の場合は硝酸の熱力学的分配係数と硝酸ウラニルの熱力学的分配係数の間には一定の関係の存在することを示し，また ii) の場合には硝酸の抽出を考慮した硝酸ウラニルのリン酸トリブチルによる抽出平衡式を導き，硝酸ウラニルの抽出平衡定数を求め，その値が熱力学的に求めた値とよく一致することを示した。

第 6 章においてはトリブチルホスフィンオキシド，ブチルジブチルホスフィンエーテル，ジブチルブチルホスホネート，リン酸トリブチルおよびジブチル水素ホスホネートの各抽出剤を用い，硝酸および硝酸ウラニルの抽出の ΔF ， ΔH ， ΔS ， ΔC_p の各値を求めた。上記一連の有機リン化合物抽出剤では ΔF の大きい抽出剤ほど ΔH と ΔC_p が大きく，また ΔS_U は抽出剤の種類や希釈剤にかかわらずほとんど一定であるが， ΔS_{HNO_3} は希釈剤によつて大きく変化することがわかつた。なお，上記一連の抽出剤による抽出の ΔH_U と ΔH_{HNO_3} との間には直線関係があり，また ΔH_U あるいは ΔH_{HNO_3} と，抽出剤が硝酸ウラニルあるいは硝酸と結合することによつてシフトしたのちのホスホリル基の伸縮振動数との間にも直線関係の存在することを示した。

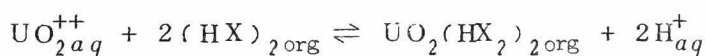
第 7 章においてはリン酸トリブチルへの水の溶解される反応が



で示されることを明らかにし，平衡定数を求め，それから四塩化炭素中におけるリン酸トリブチルの活量係数を計算した。そしてその値が第4章で求めた活量係数の値とよく一致することを明らかにした。また高分解能核磁気共鳴吸収スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルによつてリン酸トリブチルの希釈剤による溶媒効果を検討し，リン酸トリブチルとクロロホルムまたはオクチルアルコールとの間には強い相互作用の存在することを示した。

第8章ではリン酸トリブチルによる硝酸ウラニルと硝酸トリウムの抽出分離の可能性を検討した。有機相のリン酸トリブチル濃度，水相の硝酸濃度，抽出温度，塩析剤，陰イオンなどの諸因子の分離係数におよぼす影響を検討し，その結果0.73M-リン酸トリブチル（希釈剤：イソプロピルエーテル，灯油，四塩化炭素）を用い，1～3Mの硝酸水溶液から硝酸ウラニルと硝酸トリウムを抽出する場合，最大の分離係数が得られ，また水相に硫酸アンモニウムを添加すると分離係数が特に大きくなることを示した。またリン酸トリアルキルによる両者の抽出分離ではリン酸トリエチルエーテルの使用が効果的であることがわかった。

第9章ではリン酸ジ2-エチルヘキシルによるウラニルイオンの陽イオン交換抽出反応機構について論じ，ウラニルイオンは水相の陰イオンの種類にかかわらず次式で示されることを明らかにした。



また赤外線吸収スペクトルの測定からウラニルはリン酸ジ2-エチルヘキシルのホスホリル基にも配位結合していることを明らかにした。つぎにリン酸ジ2-エチルヘキシルによるウラニルイオンの抽出の ΔF ， ΔH および ΔS を求めた。これらの値はリン酸ジ2-エチルヘキシルの希釈剤によつて異なり， ΔF の値はヘキサン，灯油，シクロヘキサンなどを用いるとき最も大きな値が得られた。また水相の陰イオンの種類によつて ΔF の値は過塩素酸イオン>硝酸イオン>塩素イオン>硫酸イオンの順に小さくなり，これは陰イオンとの錯塩安定度の逆であつて，リン酸ジ2-エチルヘキシルによるウラ

ニルイオンの抽出が水相の錯塩生成反応と競合していることを示した。

最後にこの小著が溶媒抽出の研究者のための有効な資料となり，溶媒抽出法を用いる金属化合物精製工業の発展に少しでも役立てば著者の望外の喜びである。

謝 辞

本研究を行なうにあたり，終始御懇切な御指導をいただいた岡田辰三名誉教授および西 朋太教授に心から感謝の意を表します。また実験において御便宜をたまわつた吉沢四郎教授，端野朝康助教授，および赤外線吸収スペクトルの測定を行なうにあたり種々御協力いただいた化学研究所林宗市氏に対しても深く御礼申し上げます。

その他種々御協力と御好意をたまわつた工学研究所原子燃料研究室，放射線応用工学研究室および工業化学教室第二講座の御先輩諸氏に対して心から感謝をささげるしだいであります。

(1 9 6 4 年 1 月)

